



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift  
10 DE 42 44 354 A 1

21 Aktenzeichen: P 42 44 354.7  
22 Anmeldetag: 28. 12. 92  
43 Offenlegungstag: 1. 7. 93

51 Int. Cl. 5: B01F 17/00  
C 09 D 17/00  
// B01F 17/52, 17/18,  
17/12, 17/42, 17/02,  
17/34, 17/28, B01J  
23/48, 23/40, 31/06,  
27/04, 27/043, 23/70,  
23/06, 23/02, 21/04,  
23/08, 23/14, 21/06,  
23/20, 21/02, C08J  
3/09

DE 42 44 354 A 1

B15

30 Unionspriorität: 32 33 31  
28.12.91 JP 3-358548

71 Anmelder:  
Hidefumi, Hirai, Tokio/Tokyo, JP

74 Vertreter:  
Strehl, P., Dipl.-Ing. Dipl.-Wirtsch.-Ing.;  
Schübel-Hopf, U., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Groening,  
H., Dipl.-Ing., 8000 München; Lang, G., Dipl.-Phys.,  
8112 Bad Kohlgrub; Rasch, M., Dipl.-Ing. Univ.,  
Pat.-Anwälte, 8000 München

72 Erfinder:  
Hirai, Hidefumi, Chofu, Tokio/Tokyo, JP; Shiozaki,  
Hyoya, Kamakura, Kanagawa, JP; Aizawa, Hotaka,  
Abiko, Chiba, JP

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Verfahren zur Herstellung einer nicht-wäßrigen Dispersion von Teilchen eines Metalls und/oder einer Metallverbindung

57 Es wird ein Verfahren zur Herstellung einer nicht-wäßrigen Dispersion von Teilchen eines Metalls und/oder einer Metallverbindung beschrieben, bei dem eine wäßrige Dispersion von Teilchen eines Metalls und/oder einer Metallverbindung mit einer mit Wasser nicht-mischbaren, nicht-wäßrigen Flüssigkeit in Gegenwart eines oberflächenaktiven Mittels und in Gegenwart oder Abwesenheit eines wasserlöslichen Salzes einer anorganischen Säure und/oder eines wasserlöslichen Salzes einer organischen Säure, die im wesentlichen keine Oberflächenaktivität besitzen, in Kontakt gebracht wird, wobei bei Durchführung des Kontakts der wäßrigen Dispersion mit der nicht-wäßrigen Flüssigkeit in Abwesenheit des Salzes das Salz nach dem Kontaktieren zugesetzt wird. Durch das Verfahren wird eine Wanderung der Teilchen aus der wäßrigen Dispersion in die nicht-wäßrige Flüssigkeit bewirkt.

DE 42 44 354 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer nicht-wäßrigen Dispersion von Teilchen eines Metalls und/oder einer Metallverbindung. Insbesondere betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer nicht-wäßrigen Dispersion von Teilchen eines Metalls und/oder einer Metallverbindung aus einer wäßrigen Dispersion dieser Teilchen, wobei das Verfahren das Kontaktieren einer wäßrigen Dispersion von Teilchen eines Metalls und/oder einer Metallverbindung mit einer mit Wasser nicht-mischbaren, nicht-wäßrigen Flüssigkeit in Gegenwart eines oberflächenaktiven Mittels und in Gegenwart oder Abwesenheit eines wasserlöslichen Salzes einer anorganischen Säure und/oder eines wasserlöslichen Salzes einer organischen Säure, die im wesentlichen keine Oberflächenaktivität aufweisen, umfaßt, wobei bei Durchführung des Kontaktes der wäßrigen Dispersion mit der nicht-wäßrigen Flüssigkeit in Abwesenheit des Salzes das Salz nach dem Kontaktieren zugesetzt wird. Dadurch wird bewirkt, daß die Teilchen von der wäßrigen Dispersion in die nicht-wäßrige Flüssigkeit wandern.

Auf dem Gebiet der chemischen Herstellung von Metallteilchen und/oder Teilchen von Metallverbindungen ist ein Verfahren bekannt, bei dem ein Metallsalz als Ausgangsmaterial in Wasser und/oder in einer mit Wasser mischbaren Flüssigkeit gelöst wird und die erhaltene Lösung mit einem geeigneten Mittel, z. B. einem Reduktionsmittel, einem Boridbildungsmittel, einem Sulfidbildungsmittel und einem Hydroxidbildungsmittel, behandelt wird, wodurch Metallteilchen und/oder Teilchen von Metallverbindungen in Form einer Dispersion in Wasser und/oder in der mit Wasser mischbaren Flüssigkeit gebildet werden.

Metallteilchen und/oder Teilchen von Metallverbindungen in Form eines Verbundstoffs, in dem diese Teilchen von einem anorganischen oder organischen festen Träger getragen werden, werden als Katalysatoren, elektronische Materialien, magnetische Aufzeichnungsmaterialien, Gas-Sensor-Materialien und dgl. verwendet. Ferner werden Metallteilchen und/oder Teilchen von Metallverbindungen in Form eines Verbundstoffs, bei dem diese Teilchen in einem organischen Harz dispergiert sind, als elektrisch leitende Pasten und dgl. verwendet. Jedoch können in beiden Fällen verschiedene Nachteile auftreten, wenn die Metallteilchen und/oder Teilchen von Metallverbindungen Wasser enthalten. Ferner ist es bekannt, daß die Wasser enthaltenden Metallteilchen und/oder Teilchen von Metallverbindungen bei Verwendung als Pigment für eine anorganische Fritte eine Beeinträchtigung des Farbtons der Fritte hervorrufen können.

Ein weiteres herkömmliches Verfahren zur Herstellung von Metallteilchen und/oder Teilchen von Metallverbindungen, die in einer mit Wasser nicht-mischbaren, nicht-wäßrigen Flüssigkeit dispergiert sind, besteht im sogenannten In-Gas-Verdampfungsverfahren. Ein Beispiel für dieses Verfahren umfaßt die Verdampfung eines Metalls durch Erwärmen in einer Heliumatmosphäre bei 10 bis 50 Torr, Ableiten des erhaltenen Metaldampfes mit Hilfe von Argongas, Vermischen des Metaldampfes mit einem nicht-wäßrigen Flüssigkeitsdampf im Verlauf der Ableitung des Metaldampfes, Kondensieren des erhaltenen Gemisches in einer kalten Falle von flüssigem Stickstoff und anschließend Schmelzen des erhaltenen Kondensats durch Erwärmen, wodurch man eine Dispersion von metallischen Teilchen

erhält. Dieses Verfahren ist jedoch insofern nachteilig, als teure Einrichtungen erforderlich sind und der Verbrauch an Energie, wie Elektrizität, hoch ist. Ferner wird bezüglich dieses Verfahrens von N. Satoh und K. Kimura, "The Bulletin of Chemical Society of Japan", Bd. 62 (1989), S. 1758—1763 angegeben, daß bei Verwendung von n-Hexan als nicht-wäßriger Flüssigkeit bei sämtlichen Metalltypen Metallteilchen aggregieren und ausfallen, wodurch es bei dem Verfahren praktisch unmöglich ist, eine nicht-wäßrige Dispersion der metallischen Teilchen zu erhalten. Ferner kommt es bei fast sämtlichen Metalltypen bei Verwendung von Benzol als nicht-wäßriger Flüssigkeit zur Aggregation und Ausfällung von Metallteilchen, wodurch es praktisch unmöglich wird, eine nicht-wäßrige Dispersion von Metallteilchen zu erhalten.

Ein weiteres Verfahren ist als Mikroemulsionsverfahren bekannt. Bei diesem Verfahren bildet ein öllösliches oberflächenaktives Mittel Mikroemulsionsteilchen von Umkehrmizellen in einer mit Wasser nicht-mischbaren, nicht-wäßrigen Flüssigkeit. Es ist unvermeidlich, daß den erhaltenen Mikroemulsionsteilchen eine sehr geringe Menge an Wasser einverleibt ist. Die erhaltenen wasserhaltigen Mikroemulsionsteilchen werden in einer großen Menge an nicht-wäßriger Flüssigkeit dispergiert. Ist in der sehr kleinen Wassermenge ein Edelmetallsalz gelöst, so ergibt sich bei Zugabe eines Reduktionsmittels eine Dispersion von Edelmetallteilchen und/oder Teilchen von Edelmetallverbindungen. Bei diesem Verfahren ist jedoch die zur Lösung des Edelmetallsalzes dienende Wassermenge zu gering, um eine Dispersion mit hoher Teilchenkonzentration zu erhalten. Ferner kann nicht verhindert werden, daß das Wasser in Form von Mikroemulsionsteilen von Umkehrmizellen in eine nicht-wäßrige Flüssigkeit gelangt.

Ferner wurde in neuerer Zeit das sogenannte Metallsalz-Extraktionsverfahren angewandt. Bei diesem Verfahren wandert ein Edelmetallsalz aus einer wäßrigen Lösung in eine nicht-wäßrige flüssige Phase unter Anwendung eines Extraktionsverfahrens. Anschließend erfolgt eine Reduktion mit einem zu der wäßrigen Phase gegebenen Reduktionsmittel, wodurch man eine nicht-wäßrige Dispersion von Edelmetallteilchen erhält.

Jedoch hat dieses Verfahren den Nachteil, daß eine große Menge an Extraktionsmittel, die zur Lösung in einer nicht-wäßrigen Flüssigkeit fähig ist, erforderlich ist. Es läßt sich nicht vermeiden, daß diese große Menge an Extraktionsmittel in der hergestellten, nicht-wäßrigen Dispersion von Edelmetallteilchen enthalten ist. Eine Abtrennung des Extraktionsmittels von der erhaltenen Dispersion ist schwierig.

Wie vorstehend erwähnt, sind zwar nicht-wäßrige Dispersionen von Metallteilchen und/oder von Teilchen von Metallverbindungen von hohem Wert, jedoch ist ihre Herstellung schwierig. Daher besteht seit langer Zeit ein Bedürfnis, ein leicht durchführbares Verfahren zur Herstellung einer nicht-wäßrigen Dispersion, in der Metallteilchen und/oder Teilchen einer Metallverbindung gleichmäßig dispergiert sind, bereitzustellen.

Angesichts dieser Schwierigkeiten wurden erfindungsgemäß umfassende und gründliche Untersuchungen mit dem Ziel zur Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung einer nicht-wäßrigen Dispersion von Metallteilchen und/oder Teilchen einer Metallverbindung, die in einer mit Wasser nicht-mischbaren, nicht-wäßrigen Flüssigkeit dispergiert sind, durchgeführt. Wie vorstehend erwähnt, kann die nicht-wäßrige Dispersion von Metallteilchen und/oder Teilchen einer Metallver-

bindung in vorteilhafter Weise zur Herstellung von elektronischen Materialien, magnetischen Materialien, magnetischen Aufzeichnungsmaterialien, optischen Materialien, Gas-Sensor-Materialien, katalytischen Materialien, gesinterten Materialien und dgl. verwendet werden. Als Ergebnis dieser Untersuchungen wurde überraschenderweise festgestellt, daß beim Kontaktieren einer wäßrigen Dispersion von Metallteilchen und/oder von Teilchen einer Metallverbindung mit einer mit Wasser nicht-mischbaren, nicht-wäßrigen Flüssigkeit in Gegenwart eines oberflächenaktiven Mittels und in Gegenwart oder Abwesenheit eines wasserlöslichen Salzes einer anorganischen Säure und/oder eines wasserlöslichen Salzes einer organischen Säure, die im wesentlichen keine Oberflächenaktivität besitzen (wobei bei Durchführung des Kontaktes der wäßrigen Dispersion mit der nicht-wäßrigen Flüssigkeit in Abwesenheit des Salzes das Salz nach dem Kontaktieren zugesetzt wird), die Teilchen von der wäßrigen Dispersion in die nicht-wäßrige Flüssigkeit wandern, wodurch man ein Zweiphasengemisch aus einer wäßrigen Phase, die im wesentlichen frei von Teilchen ist, und einer nicht-wäßrigen Dispersionsphase, in der Metallteilchen und/oder Teilchen der Metallverbindung dispergiert sind, erhält. Die gewünschte, nicht-wäßrige Dispersion kann aus dem Zweiphasengemisch isoliert werden. Beim erfindungsgemäßen Verfahren ist keine spezielle Ausrüstung erforderlich. Außerdem verläuft das Verfahren energiesparend. Ferner lassen sich große Mengen der nicht-wäßrigen Dispersion in einfacher Weise herstellen.

Bei den herkömmlichen Verfahren war es schwierig, eine nicht-wäßrige Dispersion mit einer hohen Konzentration an Metallteilchen und/oder Teilchen der Metallverbindung herzustellen. Im Gegensatz dazu läßt sich durch das erfindungsgemäße Verfahren eine nicht-wäßrige Dispersion mit einer hohen Konzentration an Metallteilchen und/oder Teilchen der metallischen Verbindung herstellen, indem man den Anteil der nicht-wäßrigen Flüssigkeit in bezug auf den Anteil der wäßrigen Dispersion verringert oder indem man wiederholt die wäßrige Dispersion mit der erhaltenen nicht-wäßrigen Dispersion in Kontakt bringt.

Somit wird erfindungsgemäß ein Verfahren zur Herstellung einer nicht-wäßrigen Dispersion von Metallteilchen und/oder Teilchen einer Metallverbindung bereitgestellt, das gekennzeichnet ist durch:

- 1) Kontaktieren einer wäßrigen Dispersion von Teilchen von mindestens einem Bestandteil aus der Gruppe Metalle und Metallverbindungen mit einer mit Wasser nicht-mischbaren, nicht-wäßrigen Flüssigkeit in Gegenwart eines oberflächenaktiven Mittels und in Gegenwart oder Abwesenheit von mindestens einem Salz aus der Gruppe wasserlösliche Salze von anorganischen Säuren und wasserlösliche Salze von organischen Säuren, die im wesentlichen keine Oberflächenaktivität aufweisen, wobei bei Durchführung des Kontaktes der wäßrigen Dispersion mit der nicht-wäßrigen Flüssigkeit in Abwesenheit des Salzes das Salz nach dem Kontaktieren zugesetzt wird, wodurch die Teilchen zur Wanderung von der wäßrigen Dispersion in die nicht-wäßrige Flüssigkeit unter Bildung eines Zweiphasengemisches aus einer nicht-wäßrigen Dispersionsphase mit darin dispergierten Teilchen und einer wäßrigen Phase, die im wesentlichen frei von den Teilchen ist, veranlaßt werden, und
- 2) Isolieren der nicht-wäßrigen Dispersion aus dem

#### Zweiphasengemisch.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren ist es erforderlich, daß der Kontakt der wäßrigen Dispersion von Teilchen eines Metalls und/oder einer Metallverbindung mit einer mit Wasser nicht-mischbaren, nicht-wäßrigen Flüssigkeit in Gegenwart eines oberflächenaktiven Mittels und in Gegenwart oder Abwesenheit eines Salzes einer wasserlöslichen anorganischen Säure und/oder eines Salzes einer wasserlöslichen organischen Säure, die im wesentlichen keine Oberflächenaktivität aufweisen, durchgeführt wird. Bei Durchführung des Kontaktes der wäßrigen Dispersion mit der nicht-wäßrigen Flüssigkeit in Abwesenheit des Salzes ist es erforderlich, daß das Salz nach dem Kontakt zugesetzt wird. Der Kontakt der wäßrigen Dispersion mit der nicht-wäßrigen Flüssigkeit läßt sich leicht durch Mischen unter Rühren oder durch Ultraschallbehandlung erreichen. Durch den Kontakt der wäßrigen Dispersion mit der nicht-wäßrigen Flüssigkeit unter den vorerwähnten Bedingungen werden die Teilchen zur Wanderung von der wäßrigen Dispersion in die nicht-wäßrige Flüssigkeit veranlaßt, wodurch man ein Zweiphasengemisch aus einer nicht-wäßrigen Dispersionsphase mit darin dispergierten Teilchen und einer wäßrigen Phase, die im wesentlichen frei von Teilchen ist, erhält. Läßt man das erhaltene Zweiphasengemisch ruhig stehen, so trennt sich das Gemisch in eine Schicht aus einer nicht-wäßrigen Dispersionsphase mit den darin dispergierten Teilchen und eine Schicht aus einer wäßrigen Phase, die im wesentlichen frei von Teilchen ist. Durch Entfernen der Schicht der wäßrigen Phase läßt sich eine nicht-wäßrige Dispersion erhalten, in der die Teilchen gleichmäßig dispergiert sind. Diese Dispersion ist über einen langen Zeitraum hinweg stabil.

Als Dispersionsmedium für die wäßrige Dispersion wird üblicherweise Wasser verwendet, jedoch kann ein polares Lösungsmittel, wie Methylalkohol und Ethylalkohol, in einem geringen Anteil enthalten sein, sofern das Lösungsmittel die Nichtmischbarkeit der wäßrigen Dispersion mit der mit Wasser nicht-mischbaren, nicht-wäßrigen Flüssigkeit nicht beeinträchtigt.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzende wäßrige Dispersion von Metallteilchen und/oder von Teilchen einer Metallverbindung kann auch ein oberflächenaktives Mittel und/oder ein organisches Polymerisat zur Dispersionsstabilisierung der wäßrigen Dispersion enthalten. Enthält die wäßrige Dispersion ein oberflächenaktives Mittel zur Dispersionsstabilisierung, so kann dieses oberflächenaktive Mittel mindestens teilweise als unerläßliches oberflächenaktives Mittel bei der Stufe des Kontaktes der wäßrigen Dispersion mit der nicht-wäßrigen Flüssigkeit dienen. Das zum Stabilisieren der wäßrigen Dispersion einzusetzende oberflächenaktive Mittel und organische Polymerisat werden nachstehend näher beschrieben.

Beispiele für erfindungsgemäß einzusetzende Metallteilchen in der wäßrigen Dispersion sind Teilchen von Gold, Silber, Platin, Rhodium, Palladium, Ruthenium, Iridium und Osmium. Die wäßrige Dispersion von Metallteilchen dieser Metalle läßt sich erhalten, indem man eine wäßrige Lösung eines Metallsalzes oder einer Metallverbindung, wie Goldchlorwasserstoffsäure, Silbernitrat, Chlorplatinsäure, Rhodium(III)-chlorid, Palladium(II)-chlorid, Ruthenium(III)-chlorid, Salze von Chloriridiumsäure oder Osmium(VII)-oxid, einer Behandlung mit einem Reduktionsmittel unterwirft.

Beispiele für Reduktionsmittel, die zur Herstellung einer wäßrigen Dispersion von Metallteilchen einzuset-

zen sind, sind Methanol, Ethanol, molekularer Wasserstoff, Phosphor, Hydrazin, Natriumborhydrid, Citronensäure, Natriumcitrat, Tanninsäure, Oxalsäure, Formaldehyd und Natriumhydrogensulfid. Anstelle einer Reduktion mit den vorstehenden Mitteln kann die Reduktion der Metallsalze oder Metallverbindungen auch durch aktinische Strahlung oder Ultraschallbehandlung durchgeführt werden.

Es ist bekannt, daß bei Reduktion eines Metallsalzes oder einer Metallverbindung in einer wäßrigen Lösung in Gegenwart eines kationischen oberflächenaktiven Mittels, wie Stearyltrimethylammoniumchlorid, eines anionischen oberflächenaktiven Mittels, wie Natriumdodecylbenzolsulfonat, oder eines nicht-ionischen oberflächenaktiven Mittels, wie Poly(ethylenglykol)-monononylphenylether, eine wäßrige Dispersion von Metallteilchen, in der die Teilchen stabil dispergiert sind, erhältlich ist. Die auf diese Weise erhaltene wäßrige Dispersion von Metallteilchen kann ebenfalls im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden. Der Anteil des in der wäßrigen Dispersion enthaltenen oberflächenaktiven Mittels kann 0,001 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Wassers in der wäßrigen Dispersion, betragen.

Es ist bekannt, daß bei Reduktion eines Metallsalzes oder einer Metallverbindung in einer wäßrigen Lösung in Gegenwart eines organischen Polymerisats mit einer Schutzkolloidwirkung eine wäßrige Dispersion von Metallteilchen, in der die Teilchen stabil dispergiert sind, erhältlich ist. Die auf diese Weise erhaltene wäßrige Dispersion, in der die Metallteilchen im wesentlichen einzeln und unabhängig voneinander durch das organische Polymerisat geschützt sind, kann ebenfalls im erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden. Das organische Polymerisat kann in einem Anteil von 0,01 bis 500, angegeben als Molverhältnis der das organische Polymerisat bildenden Monomereinheiten zu den Metallatomen der Metallteilchen und/oder der Metallverbindungsteilchen, verwendet werden.

Die Teilchengröße der auf diese Weise erhaltenen Metallteilchen liegt im Bereich von 1 nm bis 1 µm. Hinsichtlich der Konzentration der Teilchen gibt es keine speziellen Beschränkungen. Vorzugsweise liegt die Konzentration jedoch in dem Bereich, in dem die wäßrige Dispersion der Metallteilchen stabil ist.

Beispiele für Teilchen von Metallverbindungen in der erfindungsgemäß verwendeten Dispersion von Metallverbindungsteilchen sind Teilchen von Metallboriden, Metallsulfiden, Metallhydroxiden und Metalloxiden. Hinsichtlich der Metallarten gibt es keine speziellen Beschränkungen. Bevorzugte Beispiele für derartige Metalle sind Eisen, Nickel, Kobalt, Cadmium, Kupfer, Barium, Aluminium, Indium, Zinn, Titan, Tantal, Silicium und Zirkonium.

Die wäßrige Dispersion der Metallverbindungsteilchen läßt sich nach einem herkömmlichen Verfahren erhalten, bei dem eine wäßrige Lösung eines Metallsalzes oder Metallalkoxids entsprechend der gewünschten Metallart beispielsweise mit einem Boridbildungsmittel, einem Sulfidbildungsmittel oder einem Hydroxidbildungsmittel behandelt wird. Beispielsweise läßt sich eine wäßrige Dispersion von Teilchen eines Metallborids, z. B. Nickelborid, Kobaltborid, Eisenborid oder Zirkoniumborid, durch Behandeln einer Lösung eines dem gewünschten Metall entsprechenden Metallsalzes mit einem Boridbildungsmittel, wie Natriumtetrahydroborat oder Kaliumtetrahydroborat, erhalten. Eine wäßrige Dispersion von Teilchen eines Metallsulfids, wie Kupfer-

sulfid, Kobaltsulfid, Nickelsulfid oder Cadmiumsulfid, läßt sich durch Behandeln einer wäßrigen Lösung eines dem gewünschten Metall entsprechenden Metallsalzes mit einem Sulfidbildungsmittel, wie Natriumthiosulfat, Natriumsulfid, Ammoniumsulfid, Schwefelwasserstoff oder Zirkoniumsulfid, erhalten. Eine wäßrige Dispersion von Teilchen eines Metallhydroxids, wie Eisenhydroxid, Aluminiumhydroxid, Indiumhydroxid, Zinnhydroxid und Titanhydroxid, läßt sich erhalten, indem man eine wäßrige Lösung eines dem gewünschten Metall entsprechenden Metallsalzes oder Metallalkoxids einer Hydrolysebehandlung unterwirft. Eine wäßrige Dispersion von Teilchen eines Metalloxids, wie Magnetit, Ferrit, Tantaloxid oder Zirkoniumoxid, läßt sich erhalten, indem man Natriumhydroxid zu einer Lösung eines dem gewünschten Metall entsprechenden Metallsalzes zugibt, um die Lösung alkalisch zu machen, und anschließend die erhaltene alkalische Lösung einer Wärmealterung unterwirft. Eine wäßrige Dispersion von Teilchen eines anderen Metalloxydtyps, z. B. von Bariumtitanat, läßt sich erhalten, indem man Bariumalkoxid und Titanalkoxid in einem Alkohol löst und die erhaltene Lösung mit Wasser versetzt.

Die Teilchengröße der auf diese Weise erhaltenen Metallverbindungsteilchen in der wäßrigen Dispersion liegt im Bereich von 1 nm bis 3 µm. Hinsichtlich der Teilchenkonzentration gibt es keine speziellen Beschränkungen. Vorzugsweise liegt die Konzentration jedoch in einem solchen Bereich, daß die wäßrige Dispersion der Metallverbindungsteilchen stabil ist.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren gibt es hinsichtlich der Typen der nicht-wäßrigen Flüssigkeiten, die mit einer wäßrigen Dispersion von Metallteilchen und/oder Metallverbindungsteilchen in Kontakt zu bringen sind, keine speziellen Beschränkungen, sofern die nicht-wäßrigen Flüssigkeiten mit Wasser nicht-mischbar sind. Bevorzugte Beispiele für nicht-wäßrige Flüssigkeiten sind Chloroform, Cyclohexan, Benzol, n-Hexan, Diethylether, Methylisobutylketon, Tetrachlorkohlenstoff, Methylenchlorid, Essigsäureethylester, Petroether und Silikonöl.

Beispiele für erfindungsgemäß einzusetzende oberflächenaktive Mittel sind anionische oberflächenaktive Mittel, kationische oberflächenaktive Mittel und nicht-ionogene oberflächenaktive Mittel. Beispiele für anionische oberflächenaktive Mittel sind Alkalimetallsalze von Fettsäuren, höhere Alkoholsulfatester und Alkalimetallsalze von Alkylbenzolsulfonsäuren. Beispiele für kationische oberflächenaktive Mittel sind primäre bis tertiäre Aminsalze, quaternäre Ammoniumsalze und Pyridiniumsalze, die jeweils eine Alkylkette aufweisen. Beispiele für nicht-ionogene oberflächenaktive Mittel sind Ester von mehrwertigen Alkoholen mit einer Fettsäure und Ethenoxid-Polymerisationsaddukte. Gegebenenfalls können amphotere oberflächenaktive Mittel und öllösliche oberflächenaktive Mittel verwendet werden. Beispiele für amphotere oberflächenaktive Mittel sind Mittel vom Sulfobetaintyp, Betaintyp und Aminosäuretyp. Beispiele für öllösliche oberflächenaktive Mittel sind quaternäre Ammoniumsalze mit mindestens zwei langen Alkylketten und Addukte einer Sulfonsäuregruppe an einen Diester von Bernsteinsäure mit einem höheren Alkohol. Von den vorerwähnten Typen von oberflächenaktiven Mitteln werden anionische und kationische oberflächenaktive Mittel besonders bevorzugt.

Beispiele für erfindungsgemäß einzusetzende wasserlösliche Salze von anorganischen Säuren und/oder Sal-

ze von organischen Säuren, die im wesentlichen keine Oberflächenaktivität aufweisen, sind wasserlösliche Sulfate, Halogenide, Acetate, Nitrate, Carbonate, Citrate und Tartrate von Ammonium, Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Aluminium, Lanthan und dgl.

Hinsichtlich der erfindungsgemäß zu verwendenden Typen von organischen Polymerisaten, die zur Dispersionsstabilisierung einer wäßrigen Dispersion von Metallteilchen und/oder Metallverbindungsteilchen verwendet werden können, gibt es keine speziellen Beschränkungen, sofern die Polymerisate eine Schutzkolloidwirkung besitzen. Bevorzugte Beispiele für organische Polymerisate sind Poly-(N-vinyl-2-pyrrolidon), Poly-(vinylalkohol), Copolymerisate von N-Vinyl-2-pyrrolidon mit Acrylamid oder Methylacrylat, Poly-(methylvinylether), Gelatine, Natriumcasein, Gummi arabicum und dgl.

Das Zahlenmittel des Molekulargewichts der organischen Polymerisate im Schutzpolymerisat liegt im Bereich von 3000 bis 1 000 000.

Das Verfahren zur Herstellung einer wäßrigen Dispersion von Metallteilchen und/oder Metallverbindungsteilchen läßt sich auf herkömmliche Weise durchführen, beispielsweise gemäß dem in "Shin-Jikken Kagaku Koza" (Lecture of New Experimental Chemistry), Bd. 18 "Kaimen to Koroido" (Interface and Colloid), S. 319—340, Herausgeber Nippon Kagakukai (The Chemical Society of Japan), veröffentlicht von Maruzen, Japan (1977) durchführen.

Ferner läßt sich eine wäßrige Dispersion von Metallteilchen, in der der Dispersionszustand der Teilchen durch Zugabe eines oberflächenaktiven Mittels stabilisiert ist, gemäß einem herkömmlichen Verfahren herstellen, beispielsweise gemäß dem von Y. Nakao und K. Kaeriyama, "Journal of Colloid and Interface Science", Bd. 110, Nr. 1, S. 82—87, Japan (März 1986) beschriebenen Verfahren.

Eine wäßrige Dispersion von Metallteilchen, in der die Dispersion durch Zugabe eines organischen Polymerisats mit einer Schutzkolloidwirkung stabilisiert ist, läßt sich gemäß einem herkömmlichen Verfahren herstellen, beispielsweise gemäß dem von H. Hirai, "Journal of Macromolecular Science-Chemistry", Bd. A13, Nr. 5, S. 633—649 (1979) beschriebenen Verfahren.

Unter den wäßrigen Dispersionen von Metallteilchen und/oder Metallverbindungsteilchen, die in einer wasserlöslichen, nicht-wäßrigen Flüssigkeit, wie Methanol, oder in einem Gemisch aus einer derartigen wasserlöslichen, nicht-wäßrigen Flüssigkeit und Wasser hergestellt werden, gibt es wäßrige Dispersionen (in denen die Teilchendispersion im allgemeinen mit Hilfe eines oberflächenaktiven Mittels und/oder eines organischen Polymerisats stabilisiert ist), die einer Behandlung zur Entfernung der wasserlöslichen, nicht-wäßrigen Flüssigkeit unter mäßigen Bedingungen (beispielsweise durch Destillation bei Raumtemperatur unter vermindertem Druck) unterworfen werden können, wonach sich die Zugabe von Wasser anschließt, so daß eine wäßrige Dispersion, die frei von der wasserlöslichen, nicht-wäßrigen Flüssigkeit ist, erhalten werden kann. Derartige wäßrige Dispersionen, die stabil sind, lassen sich leicht gemäß den vorerwähnten Verfahren von Nakao et al. und Hirai herstellen.

Die Teilchenkonzentration der wäßrigen Dispersion von Metallteilchen und/oder Metallverbindungsteilchen liegt im Bereich von 0,005 bis 100 mMol/Liter, angegeben in Metallatomen, und im allgemeinen im Bereich

von 0,02 bis 70 mMol/Liter. Jedoch werden höhere Teilchenkonzentrationen bevorzugt.

Bei der praktischen Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird beispielsweise eine vorbestimmte Menge einer wäßrigen Dispersion von Metallteilchen und/oder Metallverbindungsteilchen entnommen und mit einem oberflächenaktiven Mittel in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-% und vorzugsweise von 0,05 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Wassers der wäßrigen Dispersion, versetzt. Die erhaltene wäßrige Dispersion wird mit einer nicht-wäßrigen Flüssigkeit in einer Volumenmenge des 0,01- bis 50fachen und vorzugsweise des 0,05- bis 10fachen der Menge der wäßrigen Dispersion versetzt, wonach 15 Minuten bis 8 Stunden und vorzugsweise 2 bis 6 Stunden unter Rühren gemischt wird, wodurch die nicht-wäßrige Flüssigkeit in der wäßrigen Dispersion oder umgekehrt, unter Emulgierung dispergiert werden. In diesem Fall wird die Temperatur vorzugsweise konstant im Bereich von 0 bis 90°C und insbesondere von 20 bis 60°C gehalten. Anschließend wird ein wasserlösliches Salz einer anorganischen Säure und/oder ein wasserlösliches Salz einer organischen Säure, die im wesentlichen keine Oberflächenaktivität aufweisen, in einer Menge von 0,005 bis 30 Gew.-% und vorzugsweise von 0,01 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Wassers der wäßrigen Dispersion, zugesetzt, wonach 30 Sekunden bis 30 Minuten und vorzugsweise 1 bis 2 Minuten gerührt wird. Somit wandern im wesentlichen sämtliche Teilchen aus der wäßrigen Phase in die nicht-wäßrige flüssige Phase. Anschließend läßt man das erhaltene Gemisch 2 Stunden bis 2 Tage ruhig stehen, wodurch man eine Phasentrennung in eine nicht-wäßrige flüssige Phase mit darin dispergierten Teilchen und eine wäßrige Phase, die im wesentlichen frei von den Teilchen ist, erreicht. Sodann kann die nicht-wäßrige Flüssigkeit mit den darin dispergierten Teilchen mit Hilfe eines Scheidetrichters oder durch Absaugen der nicht-wäßrigen flüssigen Phase abgetrennt und isoliert werden. Die Gesamtheit oder der Großteil des organischen Polymerisats ist in aggregierter Form in einem Phasengrenzbereich zwischen der wäßrigen und der nicht-wäßrigen, flüssigen Phase vorhanden. Daher kann das aggregierte organische Polymerisat leicht entfernt werden. Sind in der wäßrigen Suspension ein Reduktionsmittel, ein Boridbildungsmittel, ein Hydroxidbildungsmittel oder ein Reaktionsprodukt davon vorhanden, so ist die Gesamtheit oder ein Großteil dieses Mittels in gelöstem Zustand in der wäßrigen Phase oder in Form eines Verbindungsstoffs des Mittels mit dem aggregierten organischen Polymerisat und dergl. vorhanden. Was das oberflächenaktive Mittel betrifft, ist festzustellen, daß in den meisten Fällen ein Teil des verwendeten oberflächenaktiven Mittels in aggregierter Form in einem Phasengrenzbereich zwischen der wäßrigen Phase und der nicht-wäßrigen, flüssigen Phase vorhanden ist, während der restliche Teil in der nicht-wäßrigen, flüssigen Phase vorliegt. In einigen Fällen, z. B. bei Verwendung von Magnesiumchlorid als wasserlösliches anorganisches Salz, liegt jedoch im wesentlichen das gesamte oberflächenaktive Mittel in der nicht-wäßrigen, flüssigen Phase mit den darin dispergierten Teilchen vor.

Wie vorstehend erwähnt, ist es beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung einer nicht-wäßrigen Dispersion von Metallteilchen und/oder Metallverbindungsteilchen bevorzugt, daß eine nicht-wäßrige Flüssigkeit und ein oberflächenaktives Mittel nacheinander zu einer wäßrigen Dispersion mit darin dispergierten

Metallteilchen und/oder Metallverbindungsteilchen gegeben wird, wobei gerührt wird, um das Gemisch homogen zu emulgieren. Anschließend werden ein wasserlösliches Salz einer anorganischen Säure und/oder ein wasserlösliches Salz einer organischen Säure, die im wesentlichen keine Oberflächenaktivität aufweisen, unter Rühren zu der Emulsion gegeben. Wie in den nachstehenden Beispielen 2 und 40 gezeigt, ist es jedoch möglich, daß ein wasserlösliches Salz einer anorganischen Säure und/oder ein wasserlösliches Salz einer organischen Säure, die im wesentlichen keine Oberflächenaktivität aufweisen, gleichzeitig mit der Zugabe der wäßrigen Dispersion der Teilchen zu der nicht-wäßrigen Flüssigkeit zugesetzt werden. Das wasserlösliche Salz der anorganischen Säure und/oder das wasserlösliche Salz der organischen Säure, die im wesentlichen keine Oberflächenaktivität aufweisen, können in fester Form, Pulverform, in Form einer wäßrigen Lösung davon oder in Form einer Lösung in einem polaren Medium, wie Methanol, zugesetzt werden. Diesbezüglich ist darauf hinzuweisen, daß, wie in den Vergleichsbeispielen 3 und 7 gezeigt, bei vorheriger Zugabe eines wasserlöslichen Salzes einer anorganischen Säure und/oder eines wasserlöslichen Salzes einer organischen Säure, die im wesentlichen keine Oberflächenaktivität aufweisen, zu der wäßrigen Dispersion der Teilchen die Teilchen in nachteiliger Weise zur Aggregation neigen.

Enthält eine wäßrige Dispersion von Metallteilchen und/oder Metallverbindungsteilchen ein oberflächenaktives Mittel als Dispersionsstabilisator, so stellt das in der wäßrigen Dispersion enthaltene oberflächenaktive Mittel einen Teil oder die Gesamtheit des oberflächenaktiven Mittels dar, das zu dem Zeitpunkt des Kontaktes der wäßrigen Dispersion mit der mit Wasser nicht-mischbaren, nicht-wäßrigen Flüssigkeit vorhanden sein muß. Wenn daher die Menge des oberflächenaktiven Mittels zum Emulgieren des Gemisches der wäßrigen Dispersion und der mit Wasser nicht-mischbaren, nicht-wäßrigen Flüssigkeit ausreicht, so ist es nicht mehr erforderlich, zum Zeitpunkt des Kontaktes der wäßrigen Dispersion mit der mit Wasser nicht-mischbaren, nicht-wäßrigen Flüssigkeit weiteres oberflächenaktives Mittel zuzusetzen. Liegt jedoch der Anteil des in der wäßrigen Dispersion enthaltenen oberflächenaktiven Mittels unter 0,01 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Wassers der wäßrigen Dispersion, so ist es bevorzugt, daß bei Durchführung des Kontaktes der wäßrigen Dispersion mit der nicht-wäßrigen Flüssigkeit das oberflächenaktive Mittel zum Kontaktierungssystem in einer solchen Menge zugesetzt wird, daß sich eine Gesamtmenge des oberflächenaktiven Mittels von 0,01 bis 5 Gew.-% und vorzugsweise von 0,05 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Wassers der wäßrigen Dispersion, ergibt.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren läßt sich unter Verwendung einer mit Wasser nicht-mischbaren, nicht-wäßrigen Flüssigkeit in einem Anteil, der kleiner als der Anteil der wäßrigen Dispersion von Metallteilchen und/oder Metallverbindungsteilchen ist, eine nicht-wäßrige Dispersion von Metallteilchen und/oder Metallverbindungsteilchen mit einer im Vergleich zu der wäßrigen Dispersion höheren Teilchenkonzentration erhalten. Der Anteil der einzusetzenden nicht-wäßrigen Flüssigkeit läßt sich gemäß der gewünschten Teilchenkonzentration in der nicht-wäßrigen Dispersion, die üblicherweise das 1,5- bis 15fache der Teilchenkonzentration der wäßrigen Dispersion beträgt, festlegen.

Wie vorstehend erwähnt, wird beim erfindungsgemä-

Ben Verfahren die wäßrige Dispersion von Metallteilchen und/oder Metallverbindungsteilchen mit der mit Wasser nicht-mischbaren, nicht-wäßrigen Flüssigkeit unter den vorerwähnten Bedingungen in Kontakt gebracht, wodurch die Teilchen zu einer Wanderung von der wäßrigen Dispersion in die nicht-wäßrige Flüssigkeit veranlaßt werden und man ein Zweiphasengemisch aus einer nicht-wäßrigen Dispersionsphase mit darin dispergierten Teilchen und einer wäßrigen Phase, die im wesentlichen frei von den Teilchen ist, erhält. Anschließend wird die nicht-wäßrige Dispersion aus dem Zweiphasengemisch isoliert. Eine weitere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht in der Wiederholung der vorerwähnten Vorgehensweise, mit der Ausnahme, daß die erhaltene, nicht-wäßrige Dispersion mit darin dispergierten Teilchen anstelle der mit Wasser nicht-mischbaren, nicht-wäßrigen Flüssigkeit verwendet wird, wodurch man eine nicht-wäßrige Dispersion von Metallteilchen und/oder Metallverbindungsteilchen mit einer Teilchenkonzentration erhält, die höher ist als in der kontaktierenden, bereits Teilchen enthaltenden nicht-wäßrigen Dispersion. Auf diese Weise lassen sich nacheinander immer konzentriertere nicht-wäßrige Dispersionen erhalten. Die Konzentration der endgültigen nicht-wäßrigen Dispersion kann das 1,5- bis 15fache der Teilchenkonzentration der wäßrigen Dispersion betragen. Auf diese Weise ergeben sich Teilchen in der nicht-wäßrigen Dispersion, die gleich oder verschieden von den Teilchen der mit der nicht-wäßrigen Dispersion in Kontakt zu bringenden wäßrigen Dispersion sind. Auf diese Weise läßt sich eine nicht-wäßrige Dispersion von Metallteilchen und/oder Metallverbindungsteilchen entsprechend den Teilchen der wäßrigen Dispersion und den Teilchen der kontaktierenden, nicht-wäßrigen Flüssigkeit mit bereits darin dispergierten Teilchen erhalten.

Die Größe der Teilchen, die in der erfindungsgemäß erhaltenen nicht-wäßrigen Dispersion dispergiert sind, entspricht im wesentlichen der Größe der Teilchen der wäßrigen Dispersion. Die Teilchen sind in der erhaltenen nicht-wäßrigen Dispersion gleichmäßig dispergiert. Die Teilchenkonzentration der erhaltenen nicht-wäßrigen Dispersion liegt im Bereich von 0,05 bis 500 mMol/Liter, angegeben als Metallatome.

Wie bereits erwähnt, ist darauf hinzuweisen, daß bei Vorliegen der mit Wasser nicht-mischbaren, nicht-wäßrigen Dispersion von Metallteilchen und/oder Metallverbindungsteilchen und der wäßrigen Phase in zwei getrennten Phasen die Gesamtheit oder ein Großteil der Additive, wie Polymerisate, Reduktionsmittel, Boridbildungsmittel, Sulfidbildungsmittel, Hydroxidbildungsmittel und Reaktionsprodukte davon, die in der wäßrigen Phase zu verteilen sind, in zahlreichen Fällen in gelöstem Zustand in der wäßrigen Phase oder in aggregierter Form in einem Phasengrenzbereich zwischen der nicht-wäßrigen flüssigen Phase und der wäßrigen Phase vorliegen. Dies erleichtert die Abtrennung der Additive von der nicht-wäßrigen flüssigen Phase.

Nachstehend wird die Erfindung anhand von Beispielen und Vergleichsbeispielen näher erläutert.

In den Beispielen wird die Teilchenkonzentration einer Dispersion von Metallteilchen und/oder Metallverbindungsteilchen nach folgendem Verfahren gemessen.

1) Im Fall einer schwarzstichig-braunen Dispersion von Metallteilchen und/oder Metallverbindungsteilchen (was häufig auftritt):

Dispersionen von Metallteilchen und/oder Metallverbindungsteilchen mit unterschiedlichen Konzentrationen



nen an Metallteilchen und/oder Metallverbindungsteilchen werden hergestellt. Die Dispersionen werden einzeln der Absorptionsspektroskopie im UV-sichtbaren Bereich unterworfen. Dabei läßt sich eine gute lineare Beziehung zwischen der Konzentration der Metallteilchen und/oder Metallverbindungsteilchen der Dispersion und der Differenz der Absorptionswerte bei 500 nm und 700 nm feststellen. Zur Erstellung einer Eichkurve wird auf die vorstehende Beziehung die Methode der kleinsten Fehlerquadrate angewandt. Die zu messende Probe wird der Absorptionsspektroskopie im UV-sichtbaren Bereich unterworfen. Dabei wird die Differenz der Absorptionwerte bei 500 nm und 700 nm ermittelt. Aus diesem Wert wird die Konzentration der in der vorerwähnten Dispersion enthaltenen Metallteilchen und/oder Metallverbindungsteilchen unter Bezugnahme auf die Eichkurve ermittelt.

2) Im Fall einer Dispersion von gefärbten Teilchen, die charakteristische Absorptionen zeigen:

#### Goldteilchen

Die Konzentration an Goldteilchen in einer Dispersion wird auf die gleiche Weise wie im vorstehenden Abschnitt (1) gemessen, mit der Abänderung, daß eine Eichkurve unter Zugrundelegung der Absorption bei 520 nm aufgestellt wird. Diese Absorption wird gemessen, indem man als Basislinie eine an die untersten Bereiche von beiden Seiten der charakteristischen Absorptionsbande (460 nm—630 nm) der Dispersion der Goldteilchen im UV-sichtbaren Absorptionsspektrum angelegte Tangente nimmt.

Silberteilchen (unter Einschluß von Silberteilchen, deren Dispersionszustand mit einem oberflächenaktiven Mittel und einem Schutzpolymerisat stabilisiert ist)

Die Konzentration an Silberteilchen in einer Dispersion wird auf die gleiche Weise wie im vorstehenden Abschnitt (1) gemessen, mit der Abänderung, daß eine Eichkurve unter Heranziehung der Absorption bei 400 nm aufgestellt wird. Dieser Absorptionswert wird gemessen, indem man als Basislinie eine an die unteren Bereiche von beiden Seiten der charakteristischen Absorptionsbande (320 nm—700 nm) der Dispersion der Silberteilchen im UV-sichtbaren Absorptionsspektrum angelegte Tangente nimmt.

3) Im Fall von Metallverbindungsteilchen in einer Dispersion werden die Teilchen unter Bildung einer Lösung von Metallionen gelöst. Sodann erfolgt die Messung der Metallionenkonzentration in der Lösung. Auf diese Weise läßt sich die Konzentration der Metallverbindungsteilchen in der Dispersion feststellen.

#### Magnetitteilchen

Eine vorbestimmte Aliquotmenge wird aus einer heftig gerührten Dispersion von Magnetitteilchen entnommen. Die Probe der Magnetitteilchendisersion wird mit einer geringen Menge an konzentrierter Salzsäure versetzt, wodurch die Magnetitteilchen zersetzt werden und die Dispersion in eine Lösung übergeführt wird. Von der erhaltenen wäßrigen Lösung von Eisenionen werden 2 ml entnommen und mit 2 ml einer 10gew.-%igen wäßrigen Hydroxylamin-hydrochlorid-Lösung versetzt. Man läßt das erhaltene Gemisch 1 Stunde bei 60°C ruhig stehen. Eine quantitative Ana-

lyse auf Fe(III)-Ionen wird durch Kolorimetrie unter Verwendung von 1,10-Phenanthrolin durchgeführt. Auf diese Weise erhält man die Eisenkonzentration der ursprünglichen Dispersion von Magnetitteilchen. Die Magnetitkonzentration der Magnetitteilchendisersion wird aus der ermittelten Eisenkonzentration berechnet.

Die Teilchengrößenverteilung läßt sich durch einen Variationskoeffizienten (%) wiedergeben, der durch die Formel

$$\frac{\sigma}{\bar{x}}$$

definiert ist, wobei  $\bar{x}$  die durchschnittliche Teilchengröße und  $\sigma$  die Standardabweichung bedeuten. In den nachstehend beschriebenen Beispielen wird jeweils der Variationskoeffizient angegeben. Aus den in den Beispielen angegebenen Werten ist ersichtlich, daß die Teilchen in der erfindungsgemäßen nicht-wäßrigen Dispersion äußerst gleichmäßig dispergiert sind.

#### Beispiel 1

6,06 mg (0,0147 mMol) Goldchlorwasserstoffsäure-tetrahydrat ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , hergestellt und vertrieben von der Firma Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Japan) werden in 50 ml destilliertem Wasser gelöst. Die erhaltene Lösung wird in einem 100 ml fassenden Kolben, der mit einem Rückflußkühler ausgerüstet ist, erwärmt. Sodann wird 1 ml destilliertes Wasser, in dem 0,01 g (0,0387 mMol) Trinatriumcitrat-dihydrat ( $\text{NaO-COCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{COONa})\text{CH}_2\text{COONa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Reagenzienqualität (purissimum) hergestellt und vertrieben von der Firma Kanto Chemical Co., Ltd., Japan) gelöst ist, zugesetzt. Man erhält eine rote, gleichmäßige, wäßrige Dispersion von Goldteilchen mit einer Konzentration von 0,288 mMol Au/Liter. Eine Aliquotmenge der wäßrigen Dispersion der Goldteilchen wird zur Herstellung einer festen Testprobe auf einem Kohlenstofffilm getrocknet. Die feste Testprobe wird durch ein Elektronenmikroskop vom Transmissionstyp betrachtet. Es läßt sich feststellen, daß der Dispersionszustand der Goldteilchen gut ist und der durchschnittliche Durchmesser der Goldteilchen 14,7 nm beträgt, wobei der Variationskoeffizient einen Wert von 11,6% hat. Diese wäßrige Dispersion von Goldteilchen ist stabil und zeigt auch nach einer Lagerung von mindestens 3 Monaten bei Raumtemperatur keine Veränderung des Dispersionszustands.

25 ml der vorstehend erhaltenen wäßrigen Dispersion von Goldteilchen werden zu 25 ml Cyclohexan gegeben. Anschließend werden 0,025 g Natriumoleat ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COONa}$ , Reagenzienqualität, hergestellt und vertrieben von der Firma Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd., Japan) als oberflächenaktives Mittel zugesetzt. Das erhaltene Gemisch wird 4 Stunden gerührt. Vor der Zugabe des Natriumoleats zum Gemisch aus dem Cyclohexan und der wäßrigen Golddispersion lassen sich große Tropfen im Gemisch beobachten. Auch nach dem Rühren ist das Gemisch heterogen. Nach der Zugabe des Natriumoleats erfolgt jedoch eine Emulgierung unter Bildung eines homogenen Gemisches. Anschließend werden 2,5 g Natriumchlorid zugesetzt und eingerührt.

Nach dem Rühren läßt man das Gemisch 3 Stunden ruhig stehen. Das Gemisch trennt sich in eine untere Schicht aus einer farblosen, durchsichtigen, wäßrigen

Phase und eine obere Schicht aus einer roten Cyclohexanphase mit darin gleichmäßig dispergierten Goldteilchen. Rot gefärbte Aggregate des oberflächenaktiven Mittels werden in einem Phasengrenzbereich zwischen der wäßrigen Phase und der Cyclohexanphase beobachtet. Diese flüssigen Phasen werden in einen Scheidetrichter gegeben. Die Cyclohexanphase mit darin dispergierten Goldteilchen wird abgetrennt. Die auf diese Weise abgetrennte Cyclohexandispersion weist eine Konzentration an Goldteilchen von 0,274 mMol Au/Liter auf. Eine Aliquotmenge der Cyclohexandispersion von Goldteilchen wird zur Herstellung einer festen Testprobe auf einem Kohlenstofffilm getrocknet. Die feste Testprobe wird durch ein Elektronenmikroskop vom Transmissionstyp betrachtet. Es wird festgestellt, daß der Dispersionszustand der Goldteilchen gut ist. Der durchschnittliche Teilchendurchmesser der Goldteilchen beträgt 13,6 nm, wobei der Variationskoeffizient einen Wert von 10,6% hat. Die Goldteilchendisersion ist stabil und zeigt auch nach einer Lagerung von mindestens 3 Monaten bei Raumtemperatur keine Veränderungen.

#### Vergleichsbeispiel 1

Zur Herstellung einer nicht-wäßrigen Dispersion wird im wesentlichen das gleiche Verfahren wie in Beispiel 1 wiederholt, mit der Abänderung, daß kein Natriumoleat zugesetzt wird. Das Rühren des Gemisches wird abgebrochen. Anschließend läßt man das Gemisch 15 Minuten stehen. Es erfolgt eine Trennung des Gemisches in eine untere Schicht aus einer wäßrigen Phase mit darin dispergierten roten Goldteilchen und eine obere Phase einer farblosen, durchsichtigen Cyclohexanphase. Somit wird festgestellt, daß keine Wanderung von Goldteilchen aus der wäßrigen Dispersion in die Cyclohexanphase erfolgt ist.

#### Vergleichsbeispiel 2

25 ml Hexan werden nacheinander mit 25 ml der in Beispiel 1 erhaltenen wäßrigen Dispersion von Goldteilchen und 0,025 g Natriumoleat ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COONa}$ , Reagenzienqualität, hergestellt und vertrieben von der Firma Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd. Japan, als oberflächenaktives Mittel versetzt. Das erhaltene Gemisch wird 4 Stunden gerührt. Sodann wird Natriumchlorid zugesetzt. Man läßt das Gemisch 1 Stunde stehen.

Es ergibt sich eine wäßrige rote Phase und eine farblose Cyclohexanphase. Eine Cyclohexandispersion von Goldteilchen wird nicht erhalten.

#### Vergleichsbeispiel 3

25 ml Cyclohexan werden nacheinander mit 25 ml der in Beispiel 1 erhaltenen wäßrigen Dispersion von Goldteilchen und 2,5 g Natriumchlorid versetzt. Das erhaltene Gemisch wird 10 Minuten gerührt. Sodann läßt man das Gemisch 1 Stunde ruhig stehen. Die Goldteilchen ballen sich zusammen und fallen aus. Die wäßrige Phase wird farblos und durchsichtig. Anschließend werden 0,025 g Natriumoleat ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COONa}$ , Reagenzienqualität, hergestellt und vertrieben von der Firma Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd. Japan) als oberflächenaktives Mittel zugesetzt. Das erhaltene Gemisch wird unter Rühren vermischt. Es bleiben jedoch sowohl die wäßrige Phase als auch die Cyclohexanphase farb-

los. Dies zeigt, daß keine Wanderung von Goldteilchen aus der wäßrigen Phase in die Cyclohexanphase stattgefunden hat.

#### Beispiel 2

25 ml Cyclohexan werden gleichzeitig mit der in Beispiel 1 erhaltenen wäßrigen Dispersion von Goldteilchen, einer durch Lösen von 0,025 g Natriumoleat ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COONa}$ , Reagenzienqualität, hergestellt und vertrieben von der Firma Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd., Japan) in 1 ml Wasser als oberflächenaktivem Mittel erhaltenen Lösung und 2,5 g Natriumchlorid versetzt. Das erhaltene Gemisch wird 10 Minuten gerührt. Sodann läßt man das Gemisch 1 Stunde ruhig stehen. Es zeigt sich, daß sich die Goldteilchen zusammenballen und in einem Grenzflächenbereich zwischen einer wäßrigen Phase und einer Cyclohexanphase ausfallen. Anschließend werden die beiden Phasen 10 Minuten gerührt. Man läßt das erhaltene Gemisch 1 Stunde stehen. Es zeigt sich, daß sich das Gemisch in eine untere Schicht aus einer farblosen, durchsichtigen, wäßrigen Phase und eine obere Schicht aus einer purpurfarbenen Cyclohexanphase mit darin gleichmäßig dispergierten Goldteilchen trennt. Die beiden Schichten werden in einen Scheidetrichter gegeben. Die obere Schicht aus der Cyclohexanphase mit den darin dispergierten Goldteilchen wird abgetrennt.

#### Beispiel 3

Das Verfahren zur Herstellung einer nicht-wäßrigen Dispersion von Beispiel 1 wird im wesentlichen wiederholt, mit der Abänderung, daß 25 ml n-Hexan anstelle des in Beispiel 1 verwendeten Cyclohexans eingesetzt werden. Man erhält ein Gemisch. Vor der Zugabe von Natriumoleat ist das Gemisch heterogen, wobei große Tropfen beobachtet werden. Nach der Zugabe des Natriumoleats erfolgt eine Emulgierung, wodurch das Gemisch homogen wird. Sodann werden 2,5 g Natriumchlorid unter Rühren zugesetzt.

Sodann wird der Rührvorgang abgebrochen. Man läßt das Gemisch 3 Stunden ruhig stehen. Das Gemisch trennt sich in eine untere Schicht aus einer farblosen, durchsichtigen, wäßrigen Phase und eine obere Schicht aus einer roten n-Hexanphase mit darin gleichmäßig dispergierten Goldteilchen. Rot gefärbte Aggregate des oberflächenaktiven Mittels treten in einem Phasengrenzbereich zwischen der wäßrigen Phase und der n-Hexanphase auf. Diese flüssigen Phasen werden in einen Scheidetrichter gegeben. Die n-Hexanphase mit darin dispergierten Goldteilchen wird abgetrennt. Die auf diese Weise abgetrennte n-Hexandispersion weist eine Goldteilchenkonzentration von 0,274 mMol Au/Liter auf. Eine Aliquotmenge der n-Hexandispersion von Goldteilchen wird zur Herstellung einer festen Testprobe auf einem Kohlenstofffilm getrocknet. Die feste Testprobe wird durch ein Elektronenmikroskop vom Transmissionstyp betrachtet. Es wird festgestellt, daß der Dispersionszustand der Goldteilchen gut ist und der durchschnittliche Teilchendurchmesser der Goldteilchen 13,5 nm beträgt, wobei der Variationskoeffizient einen Wert von 11,3% hat. Die Goldteilchendisersion ist stabil und zeigt auch nach einer Lagerung von mindestens 3 Monaten bei Raumtemperatur keine Veränderungen im Dispersionszustand.



Das Verfahren zur Herstellung einer nicht-wäßrigen Dispersion von Beispiel 1 wird im wesentlichen wiederholt, mit der Abänderung, daß 25 ml Tetrachlorkohlenstoff anstelle des in Beispiel 1 verwendeten Cyclohexans eingesetzt werden. Man erhält ein Gemisch. Vor der Zugabe des Natriumoleats ist das Gemisch heterogen, wobei große Tropfen beobachtet werden. Jedoch erfolgt nach Zugabe des Natriumoleats eine Emulgierung unter Bildung eines homogenen Gemisches. Anschließend werden 2,5 g Natriumchlorid zugesetzt und eingegrührt.

Der Rührvorgang wird abgebrochen. Sodann läßt man das Gemisch 3 Stunden ruhig stehen. Das Gemisch trennt sich in eine obere Schicht aus einer farblosen, durchsichtigen, wäßrigen Phase und eine untere Schicht aus einer roten Tetrachlorkohlenstoffphase mit darin gleichmäßig dispergierten Goldteilchen. Im Grenzflächenbereich zwischen der wäßrigen Phase und der Tetrachlorkohlenstoffphase treten rot gefärbte Aggregate des oberflächenaktiven Mittels auf. Diese flüssigen Phasen werden in einen Scheidetrichter gegeben. Die Tetrachlorkohlenstoffphase mit darin dispergierten Goldteilchen wird abgetrennt. Die auf diese Weise abgetrennte Tetrachlorkohlenstoffdispersion weist eine Goldteilchenkonzentration von 0,274 mMol Au/Liter auf. Eine Aliquotmenge der Tetrachlorkohlenstoffdispersion von Goldteilchen wird zur Herstellung einer festen Testprobe auf einem Kohlenstofffilm getrocknet. Die feste Testprobe wird durch ein Elektronenmikroskop vom Transmissionstyp betrachtet. Es wird festgestellt, daß der Dispersionszustand der Goldteilchen gut ist und der durchschnittliche Teilchendurchmesser der Goldteilchen 17,2 nm beträgt, wobei der Variationskoeffizient einen Wert von 16,7% hat. Die Goldteilchendisersion ist stabil und zeigt auch nach einer Lagerung von mindestens 3 Monaten bei Raumtemperatur keine Veränderungen im Dispersionszustand.

## Beispiel 5

25 ml Chloroform werden nacheinander mit 25 ml der in Beispiel 1 erhaltenen wäßrigen Dispersion von Goldteilchen und 0,025 g Trimethylstearylammmoniumchlorid ( $[\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{Cl}$ , Reagenzienqualität, hergestellt und vertrieben von der Firma Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd., Japan) als oberflächenaktivem Mittel versetzt. Das erhaltene Gemisch wird 4 Stunden gerührt. Vor der Zugabe des Trimethylstearylammmoniumchlorids ist das Gemisch heterogen, wobei sich große Tropfen feststellen lassen. Jedoch erfolgt nach Zugabe des Trimethylstearylammmoniumchlorids eine Emulgierung, wodurch das Gemisch homogen wird. Sodann werden 2,5 g Natriumchlorid unter Rühren zugesetzt.

Der Rührvorgang wird abgebrochen. Sodann läßt man das Gemisch 3 Stunden ruhig stehen. Das Gemisch trennt sich in eine obere Schicht aus einer farblosen, durchsichtigen, wäßrigen Phase und eine untere Schicht aus einer roten Chloroformphase mit darin gleichmäßig dispergierten Goldteilchen. Rot gefärbte Aggregate des oberflächenaktiven Mittels lassen sich in einer Grenzphase zwischen den beiden Phasen feststellen. Diese flüssigen Phasen werden in einen Scheidetrichter gegeben. Die Chloroformphase mit darin dispergierten Goldteilchen wird abgetrennt. Die auf diese Weise abgetrennte Chloroformdispersion weist eine Goldteilchenkonzentration von 0,274 mMol Au/Liter auf. Eine

Aliquotmenge der Chloroformdispersion der Goldteilchen wird zur Herstellung einer festen Testprobe auf einem Kohlenstofffilm getrocknet. Die feste Testprobe wird durch ein Elektronenmikroskop vom Transmissionstyp betrachtet. Es wird festgestellt, daß der Dispersionszustand der Goldteilchen gut ist und der durchschnittliche Durchmesser der Goldteilchen 17,8 nm beträgt, wobei der Variationskoeffizient einen Wert von 22,2% hat. Die Goldteilchendisersion ist stabil und zeigt auch nach einer Lagerung von mindestens 3 Monaten bei Raumtemperatur keine Veränderungen des Dispersionszustands.

## Beispiel 6

Das Verfahren zur Herstellung einer wäßrigen Dispersion von Beispiel 1 wird unter Bildung einer roten, gleichmäßigen, wäßrigen Dispersion von Goldteilchen mit einer Goldteilchenkonzentration von 0,288 mMol Au/Liter wiederholt. Eine Aliquotmenge der auf diese Weise erhaltenen wäßrigen Dispersion von Goldteilchen wird zur Herstellung einer Testprobe auf einem Kohlenstofffilm getrocknet. Die feste Testprobe wird durch ein Elektronenmikroskop vom Transmissionstyp betrachtet. Es wird festgestellt, daß der Dispersionszustand der Goldteilchen gut ist und der durchschnittliche Durchmesser der Goldteilchen 14,0 nm beträgt, wobei der Variationskoeffizient einen Wert von 10,2% hat. Die Goldteilchendisersion ist stabil und zeigt auch nach einer Lagerung von mindestens 3 Monaten bei Raumtemperatur keine Veränderungen des Dispersionszustands.

Das Verfahren zur Herstellung einer nicht-wäßrigen Dispersion von Beispiel 1 wird im wesentlichen wiederholt, mit der Abänderung, daß die Menge des zugesetzten Salzes verändert wird.

25 ml Cyclohexan werden nacheinander mit 25 ml der vorstehend erhaltenen wäßrigen Dispersion von Goldteilchen und 0,025 g Natriumoleat ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COONa}$ , Reagenzienqualität, hergestellt und vertrieben von der Firma Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd., Japan) als oberflächenaktivem Mittel versetzt. Das erhaltene Gemisch wird 4 Stunden gerührt. Vor der Zugabe des Natriumoleats ist das Gemisch heterogen, wobei große Tropfen beobachtet werden. Nach Zugabe des Natriumoleats erfolgte eine Emulgierung, wobei ein homogenes Gemisch entstand. Anschließend werden 1,0 g Natriumchlorid unter Rühren zugesetzt. Der Rührvorgang wird abgebrochen.

Sodann läßt man das Gemisch 3 Stunden ruhig stehen. Das Gemisch trennt sich in eine untere Schicht aus einer farblosen, durchsichtigen, wäßrigen Phase und eine obere Schicht aus einer roten Cyclohexanphase mit darin gleichmäßig dispergierten Goldteilchen. In einer Grenzphase zwischen der wäßrigen Phase und der n-Hexanphase werden rot gefärbte Aggregate des oberflächenaktiven Mittels festgestellt. Diese flüssigen Phasen werden in einen Scheidetrichter gegeben. Die Cyclohexanphase mit darin dispergierten Goldteilchen wird abgetrennt. Die auf diese Weise abgetrennte Cyclohexandispersion weist eine Goldteilchenkonzentration von 0,274 mMol Au/Liter auf. Eine Aliquotmenge der n-Hexandispersion von Goldteilchen wird zur Herstellung einer festen Testprobe auf einem Kohlenstofffilm getrocknet. Die feste Testprobe wird durch ein Elektronenmikroskop vom Transmissionstyp betrachtet. Es wird festgestellt, daß der Dispersionszustand der Goldteilchen gut ist und der durchschnittliche Teilchendurch-

messer der Goldteilchen 13,2 nm beträgt, wobei der Variationskoeffizient einen Wert von 16,4% hat. Die Goldteilchendispersion ist stabil und zeigt auch nach einer Lagerung von mindestens 3 Monaten bei Raumtemperatur keine Veränderungen des Dispersionszustands.

#### Beispiel 7

Das Verfahren zur Herstellung einer nicht-wäßrigen Dispersion von Beispiel 6 wird im wesentlichen wiederholt, mit der Abänderung, das 25 ml n-Hexan anstelle des in Beispiel 6 eingesetzten Cyclohexans verwendet werden. Man erhält ein Gemisch. Vor der Zugabe des Natriumoleats ist das Gemisch heterogen, wobei große Tropfen festgestellt werden. Nach Zugabe des Natriumoleats erfolgt eine Emulgierung unter Bildung eines homogenen Gemisches. Anschließend werden 1,0 g Natriumchlorid unter Rühren zugesetzt.

Der Rührvorgang wird abgebrochen. Sodann läßt man das Gemisch 3 Stunden ruhig stehen. Das Gemisch trennt sich in eine untere Schicht aus einer farblosen, durchsichtigen, wäßrigen Phase und eine obere Schicht aus einer roten n-Hexanphase mit darin gleichmäßig dispergierten Goldteilchen. In einer Grenzphase zwischen der wäßrigen Phase und der n-Hexanphase werden rot gefärbte Aggregate des oberflächenaktiven Mittels festgestellt. Diese flüssigen Phasen werden in einen Scheidetrichter gegeben. Die n-Hexanphase mit darin dispergierten Goldteilchen wird abgetrennt. Die auf diese Weise abgetrennte n-Hexandispersion weist eine Goldteilchenkonzentration von 0,274 mMol Au/Liter auf. Eine Aliquotmenge der n-Hexandispersion von Goldteilchen wird zur Herstellung einer festen Testprobe auf einem Kohlenstofffilm getrocknet. Die feste Testprobe wird durch ein Elektronenmikroskop vom Transmissionstyp betrachtet. Es wird festgestellt, daß der Dispersionszustand der Goldteilchen gut ist und der durchschnittliche Teilchendurchmesser der Goldteilchen 14,0 nm beträgt, wobei der Variationskoeffizient einen Wert von 18,2% hat. Die Goldteilchendispersion ist stabil und zeigt auch nach einer Lagerung von mindestens 3 Monaten bei Raumtemperatur keine Veränderungen des Dispersionszustands.

#### Beispiel 8

Das Verfahren von Beispiel 6 zur Herstellung einer nichtwäßrigen Dispersion wird im wesentlichen wiederholt, mit der Abänderung, daß 25 ml Tetrachlorkohlenstoff anstelle des in Beispiel 1 eingesetzten Cyclohexans verwendet werden. Man erhält ein Gemisch. Vor der Zugabe des Natriumoleats ist das Gemisch heterogen, wobei große Tropfen festgestellt werden. Nach der Zugabe des Natriumoleats erfolgt eine Emulgierung unter Bildung eines homogenen Gemisches. Sodann werden 1,0 g Natriumchlorid unter Rühren zugesetzt.

Der Rührvorgang wird abgebrochen. Sodann läßt man das Gemisch 3 Stunden ruhig stehen. Das Gemisch trennt sich in eine obere Schicht aus einer farblosen, durchsichtigen, wäßrigen Phase und eine untere Schicht aus einer roten Tetrachlorkohlenstoffphase mit gleichmäßig darin dispergierten Goldteilchen. In einer Grenzphase zwischen der wäßrigen Phase und der Tetrachlorkohlenstoffphase werden rot gefärbte Aggregate des oberflächenaktiven Mittels festgestellt. Diese flüssigen Phasen werden in einen Scheidetrichter gegeben. Die Tetrachlorkohlenstoffphase mit darin dispergierten Goldteilchen wird abgetrennt. Die auf diese

Weise abgetrennte Tetrachlorkohlenstoffdispersion weist eine Goldteilchenkonzentration von 0,274 mMol Au/Liter auf. Eine Aliquotmenge der Tetrachlorkohlenstoffdispersion von Goldteilchen wird zur Herstellung einer festen Testprobe auf einem Kohlenstofffilm getrocknet. Die feste Testprobe wird durch ein Elektronenmikroskop vom Transmissionstyp betrachtet. Es wird festgestellt, daß der Dispersionszustand der Goldteilchen gut ist und der durchschnittliche Teilchendurchmesser der Goldteilchen 16,5 nm beträgt, wobei der Variationskoeffizient einen Wert von 64,5% hat. Die Goldteilchendispersion ist stabil und zeigt auch nach einer Lagerung von mindestens 3 Monaten bei Raumtemperatur keine Veränderungen des Dispersionszustands.

#### Beispiel 9

25 ml Chloroform werden nacheinander mit 25 ml der gemäß Beispiel 6 erhaltenen wäßrigen Dispersion von Goldteilchen und 0,025 g Trimethylstearylammoniumchlorid ( $[(C_{18}H_{37}N(CH_3)_3)Cl]$ , Reagenzienqualität, hergestellt und vertrieben von der Firma Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd., Japan) als oberflächenaktives Mittel versetzt. Das erhaltene Gemisch wird 4 Stunden gerührt. Vor der Zugabe des Trimethylstearylammoniumchlorids ist das Gemisch heterogen, wobei sich große Tropfen feststellen lassen. Nach Zugabe des Trimethylstearylammoniumchlorids erfolgt eine Emulgierung unter Bildung eines homogenen Gemisches. Sodann wird 1,0 g Natriumchlorid unter Rühren zugesetzt.

Der Rührvorgang wird abgebrochen. Sodann läßt man das Gemisch 3 Stunden ruhig stehen. Das Gemisch trennt sich in eine obere Schicht aus einer farblosen, durchsichtigen, wäßrigen Phase und eine untere Schicht aus einer roten Chloroformphase mit darin gleichmäßig dispergierten Goldteilchen. In einer Grenzphase zwischen der wäßrigen Phase und der Chloroformphase werden rot gefärbte Aggregate des oberflächenaktiven Mittels festgestellt. Diese flüssigen Phasen werden in einen Scheidetrichter gegeben. Die Chloroformphase mit den darin dispergierten Goldteilchen wird abgetrennt.

Die auf diese Weise abgetrennte Chloroformdispersion weist eine Goldteilchenkonzentration von 0,274 mMol Au/Liter auf. Eine Aliquotmenge der Chloroformdispersion von Goldteilchen wird zur Herstellung einer festen Testprobe auf einem Kohlenstofffilm getrocknet. Die feste Testprobe wird durch ein Elektronenmikroskop vom Transmissionstyp betrachtet. Es wird festgestellt, daß der Dispersionszustand der Goldteilchen gut ist und der durchschnittliche Durchmesser der Goldteilchen 13,5 nm beträgt, wobei der Variationskoeffizient einen Wert von 26,3% hat. Die Goldteilchendispersion ist stabil und zeigt auch nach einer Lagerung von mindestens 3 Monaten bei Raumtemperatur keine Veränderungen des Dispersionszustands.

#### Beispiel 10

14 g (54,2 mMol) Trinatriumcitrat-dihydrat ( $Na_3COOCH_2C(OH)(COONa)CH_2COONa \cdot 2H_2O$ , Reagenzienqualität, hergestellt und vertrieben von der Firma Kanto Chemical Co., Ltd., Japan) und 7,5 g (49,3 mMol) Eisen(II)-sulfat-heptahydrat ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ , Reagenzienqualität, hergestellt und vertrieben von der Firma Kanto Chemical Co., Ltd., Japan) werden in 60 ml destilliertem Wasser gelöst. Die erhaltene wäßrige Lösung wird mit einer Lösung von 2,5 g (14,8 mMol) Silbernitrat

(AgNO<sub>3</sub>, Reagenzienqualität, hergestellt und vertrieben von der Firma Kanto Chemical Co., Ltd., Japan) in 25 ml destilliertem Wasser versetzt. Man erhält einen Silberniederschlag. Dieser Niederschlag wird durch Zentrifugation isoliert und sodann in 1000 ml destilliertem Wasser dispergiert. Man erhält eine braune, gleichmäßige, wäßrige Dispersion von Silberteilchen mit einer Silberkonzentration von 14,8 mMol Ag/Liter. Eine Aliquotmenge der wäßrigen Dispersion von Silberteilchen wird zur Herstellung einer festen Testprobe auf einem Kohlenstofffilm getrocknet. Die erhaltene feste Testprobe wird durch ein Elektronenmikroskop vom Transmissionstyp betrachtet. Es wird festgestellt, daß der Dispersionszustand der Silberteilchen gut ist und der durchschnittliche Teilchendurchmesser der Silberteilchen 8,0 nm beträgt, wobei der Variationskoeffizient einen Wert von 25,4% hat. Die Silberteilchendisersion ist stabil und zeigt auch nach einer Lagerung von mindestens 3 Monaten bei Raumtemperatur keine Veränderungen des Dispersionszustands.

25 ml Cyclohexan werden nacheinander mit 25 ml der vorstehend erhaltenen wäßrigen Dispersion von Silberteilchen und 0,025 g Natriumoleat (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>COONa, hergestellt und vertrieben von der Firma Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd., Japan) als oberflächenaktivem Mittel versetzt. Das erhaltene Gemisch wird 4 Stunden gerührt. Vor der Zugabe des Natriumoleats ist das Gemisch heterogen, wobei große Tropfen festgestellt werden. Nach der Zugabe des Natriumoleats erfolgt eine Emulgierung unter Bildung eines homogenen Gemisches. Sodann werden 2,5 g Natriumchlorid unter Rühren zugesetzt.

Der Rührvorgang wird abgebrochen. Sodann läßt man das Gemisch 3 Stunden stehen. Das Gemisch trennt sich in eine untere Schicht aus einer farblosen, durchsichtigen, wäßrigen Phase und eine obere Schicht aus einer braunen Cyclohexanphase mit darin gleichmäßig dispergierten Silberteilchen. In einer Grenzphase zwischen der wäßrigen Phase und der Cyclohexanphase werden braun gefärbte Aggregate des oberflächenaktiven Mittels festgestellt. Diese flüssigen Phasen werden in einen Scheidetrichter gegeben. Die Cyclohexanphase mit darin dispergierten Silberteilchen wird abgetrennt. Die auf diese Weise abgetrennte Cyclohexandispersion weist eine Silberteilchenkonzentration von 14,4 mMol Ag/Liter auf. Eine Aliquotmenge der Cyclohexandispersion von Silberteilchen wird zur Herstellung einer festen Testprobe auf einem Kohlenstofffilm getrocknet. Die erhaltene feste Testprobe wird durch ein Elektronenmikroskop vom Transmissionstyp betrachtet. Es wird festgestellt, daß der Dispersionszustand der Silberteilchen gut ist und der durchschnittliche Teilchendurchmesser der Silberteilchen 7,9 nm beträgt, wobei der Variationskoeffizient einen Wert von 31,8% hat. Die Silberteilchendisersion ist stabil und zeigt auch nach einer Lagerung von mindestens 3 Monaten bei Raumtemperatur keine Veränderungen des Dispersionszustands.

#### Beispiel 11

Das Verfahren zur Herstellung der nicht-wäßrigen Dispersion von Beispiel 10 wird im wesentlichen wiederholt, mit der Abänderung, daß 25 ml n-Hexan anstelle des in Beispiel 10 eingesetzten Cyclohexans verwendet werden. Man erhält ein Gemisch. Vor der Zugabe des Natriumoleats ist das Gemisch heterogen, wobei große Tropfen festgestellt werden. Nach der Zugabe des Natriumoleats erfolgt eine Emulgierung unter Bil-

dung eines homogenen Gemisches. Dann werden 2,5 g Natriumchlorid zugesetzt und eingerührt.

Der Rührvorgang wird abgebrochen. Sodann läßt man das Gemisch 3 Stunden ruhig stehen. Das Gemisch trennt sich in eine untere Schicht aus einer farblosen, durchsichtigen, wäßrigen Phase und eine obere Schicht aus einer braunen n-Hexanphase mit darin gleichmäßig dispergierten Silberteilchen. In einer Grenzphase zwischen der wäßrigen Phase und der n-Hexanphase werden braun gefärbte Aggregate des oberflächenaktiven Mittels festgestellt. Diese flüssigen Phasen werden in einen Scheidetrichter gegeben. Die n-Hexanphase mit darin dispergierten Silberteilchen wird abgetrennt. Die auf diese Weise abgetrennte n-Hexandispersion weist eine Silberteilchenkonzentration von 14,4 mMol Ag/Liter auf. Eine Aliquotmenge der n-Hexandispersion von Silberteilchen wird zur Herstellung einer festen Testprobe auf einem Kohlenstofffilm getrocknet. Die erhaltene feste Testprobe wird durch ein Elektronenmikroskop vom Transmissionstyp betrachtet. Es wird festgestellt, daß der Dispersionszustand der Silberteilchen gut ist und der durchschnittliche Durchmesser der Silberteilchen 7,9 nm beträgt, wobei der Variationskoeffizient einen Wert von 30,7% hat. Die Silberteilchendisersion ist stabil und zeigt auch nach einer Lagerung von mindestens 3 Monaten bei Raumtemperatur keine Veränderung des Dispersionszustands.

#### Beispiel 12

Das Verfahren zur Herstellung einer nicht-wäßrigen Dispersion von Beispiel 10 wird im wesentlichen wiederholt, mit der Abänderung, daß 25 ml Benzol anstelle des in Beispiel 10 eingesetzten Cyclohexans verwendet werden. Man erhält ein Gemisch. Vor der Zugabe des Natriumoleats ist das Gemisch heterogen, wobei große Tropfen festgestellt werden. Nach der Zugabe des Natriumoleats erfolgt eine Emulgierung unter Bildung eines homogenen Gemisches. Sodann werden 2,5 g Natriumchlorid unter Rühren zugesetzt.

Der Rührvorgang wird abgebrochen. Sodann läßt man das Gemisch 3 Stunden stehen. Das Gemisch trennt sich in eine untere Schicht aus einer farblosen, durchsichtigen, wäßrigen Phase und eine obere Schicht aus einer braunen Benzolphase mit darin gleichmäßig dispergierten Silberteilchen. In einer Grenzphase zwischen der wäßrigen Phase und der Benzolphase werden braun gefärbte Aggregate des oberflächenaktiven Mittels festgestellt. Diese flüssigen Phasen werden in einen Scheidetrichter gegeben. Die Benzolphase mit darin dispergierten Silberteilchen wird abgetrennt. Die auf diese Weise abgetrennte Benzoldispersion weist eine Silberteilchenkonzentration von 14,4 mMol Ag/Liter auf. Eine Aliquotmenge der Benzoldispersion von Silberteilchen wird zur Herstellung einer festen Testprobe auf einem Kohlenstofffilm getrocknet. Die erhaltene feste Testprobe wird durch ein Elektronenmikroskop vom Transmissionstyp betrachtet. Es wird festgestellt, daß der Dispersionszustand der Silberteilchen gut ist und der durchschnittliche Teilchendurchmesser der Silberteilchen 10,4 nm beträgt, wobei der Variationskoeffizient einen Wert von 33,9% hat. Die Silberteilchendisersion ist stabil und zeigt auch nach einer Lagerung von mindestens 3 Monaten bei Raumtemperatur keine Veränderung des Dispersionszustands.

## Beispiel 13

3,00g (11,1 mMol) Eisen(III)-chlorid-hexahydrat ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Reagenzienqualität, hergestellt und vertrieben von der Firma Kanto Chemical Co., Ltd., Japan) und 1,54 g (5,53 mMol) Eisen(II)-sulfat-heptahydrat ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , Reagenzienqualität, hergestellt und vertrieben von der Firma Kanto Chemical Co., Ltd., Japan) werden in 150 ml destilliertem Wasser gelöst. Die erhaltene wäßrige Lösung wird mit einer Lösung von 2,5 g Natriumhydroxid in 50 ml destilliertem Wasser versetzt. Das erhaltene Gemisch wird unter Rückfluß erwärmt. Man erhält eine wäßrige Dispersion von Magnetitteilchen [ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe(II)Fe(III)}$ -oxid]. Anschließend wird die erhaltene wäßrige Dispersion 5mal durch Dekantieren mit destilliertem Wasser gewaschen und sodann 3 Tage gegen Wasser dialysiert. Der erhaltene Rückstand wird erneut in 200 ml destilliertem Wasser gelöst, dessen pH-Wert auf 5 eingestellt wird. Man erhält eine schwarze, gleichmäßige, wäßrige Dispersion von Magnetitteilchen mit einer Magnetitteilchenkonzentration von 82,5 mMol  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /Liter. Eine Aliquotmenge der auf diese Weise erhaltenen wäßrigen Dispersion von Magnetitteilchen wird zur Herstellung einer festen Testprobe auf einem Kohlenstofffilm getrocknet. Die erhaltene feste Testprobe wird durch ein Elektronenmikroskop vom Transmissionstyp betrachtet. Es wird festgestellt, daß der Dispersionszustand der Magnetitteilchen gut ist und der durchschnittliche Durchmesser der Magnetitteilchen 10,3 nm beträgt, wobei der Variationskoeffizient einen Wert von 26,0% hat. Die Magnetitteilchendisersion ist stabil und zeigt auch nach einer Lagerung von mindestens 3 Monaten bei Raumtemperatur keine Veränderung des Dispersionszustands.

25 ml Cyclohexan werden nacheinander mit 25 ml der vorstehend erhaltenen wäßrigen Dispersion von Magnetitteilchen und 0,025 g Natriumoleat ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COONa}$ , Reagenzienqualität, hergestellt und vertrieben von der Firma Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd., Japan, als oberflächenaktivem Mittel versetzt. Das erhaltene Gemisch wird 30 Minuten heftig geschüttelt. Vor der Zugabe des Natriumoleats ist das Gemisch heterogen, wobei große Tropfen festgestellt werden. Nach der Zugabe des Natriumoleats erfolgt eine Emulgierung unter Bildung eines homogenen Gemisches. Anschließend werden 2,5 g Natriumchlorid unter Rühren zugesetzt.

Der Schüttelvorgang wird abgebrochen. Sodann läßt man das Gemisch 3 Stunden ruhig stehen. Das Gemisch trennt sich in eine untere Schicht aus einer farblosen durchsichtigen, wäßrigen Phase und eine obere Schicht aus einer schwarzen Cyclohexanphase mit darin gleichmäßig dispergierten Magnetitteilchen. In einer Grenzphase zwischen der wäßrigen Phase und der Cyclohexanphase werden schwarz gefärbte Aggregate des oberflächenaktiven Mittels festgestellt. Diese flüssigen Phasen werden in einen Scheidetrichter gegeben. Die Cyclohexanphase mit darin dispergierten Magnetitteilchen wird abgetrennt. Die auf diese Weise abgetrennte Cyclohexandispersion weist eine Magnetitteilchenkonzentration von 78,4 mMol  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /Liter auf. Eine Aliquotmenge der Cyclohexandispersion von Magnetitteilchen wird zur Herstellung einer festen Testprobe auf einem Kohlenstofffilm getrocknet. Die erhaltene feste Testprobe wird durch ein Elektronenmikroskop vom Transmissionstyp betrachtet. Es wird festgestellt, daß der Dispersionszustand der Magnetitteilchen gut ist und der durchschnittliche Durchmesser der Magnetitteilchen

10,0 nm beträgt, wobei der Variationskoeffizient einen Wert von 30,3% hat. Die Magnetitteilchendisersion ist stabil und zeigt auch nach einer Lagerung von mindestens 3 Monaten bei Raumtemperatur keine Veränderung des Dispersionszustands.

## Beispiel 14

13,07 mg (0,05 mMol) Rutheniumchlorid-trihydrat ( $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , hergestellt und vertrieben von der Firma Kanto Chemical Co., Ltd., Japan) werden in 95 ml destilliertem Wasser gelöst. Die erhaltene wäßrige Lösung wird mit einer Lösung von 7,57 mg (0,2 mMol) Natriumborhydrid ( $\text{NaBH}_4$ , hergestellt und vertrieben von der Firma Nacalai Tesque, Japan) in 5 ml destilliertem Wasser versetzt. Man erhält eine schwarze, gleichmäßige, wäßrige Dispersion von Rutheniumteilchen mit einer Teilchenkonzentration von 0,5 mMol Ru/Liter. Eine Aliquotmenge der erhaltenen wäßrigen Dispersion von Rutheniumteilchen wird zur Herstellung einer festen Testprobe auf einem Kohlenstofffilm getrocknet. Die erhaltene feste Testprobe wird durch ein Elektronenmikroskop vom Transmissionstyp betrachtet. Es wird festgestellt, daß der Dispersionszustand der Rutheniumteilchen gut ist und der durchschnittliche Teilchendurchmesser der Rutheniumteilchen 5,1 nm beträgt, wobei der Variationskoeffizient einen Wert von 30,3% hat. Die wäßrige Dispersion von Rutheniumteilchen ist stabil und zeigt auch nach einer Lagerung von mindestens 3 Monaten bei Raumtemperatur keine Veränderung des Dispersionszustands.

25 ml Cyclohexan werden nacheinander mit 25 ml der vorstehend erhaltenen wäßrigen Dispersion von Rutheniumteilchen und 0,025 g Natriumoleat ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COONa}$ , Reagenzienqualität, hergestellt und vertrieben von der Firma Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd., Japan) als oberflächenaktivem Mittel versetzt. Das erhaltene Gemisch wird 4 Stunden gerührt. Vor der Zugabe des Natriumoleats ist das Gemisch heterogen, wobei große Tropfen festgestellt werden. Nach der Zugabe des Natriumoleats erfolgt eine Emulgierung unter Bildung eines homogenen Gemisches. Anschließend werden 2,5 g Natriumchlorid unter Rühren zugesetzt.

Der Rührvorgang wird abgebrochen. Sodann läßt man das Gemisch 3 Stunden ruhig stehen. Das Gemisch trennt sich in eine untere Schicht aus einer farblosen, durchsichtigen, wäßrigen Phase und eine obere Schicht aus einer schwarzen Cyclohexanphase mit darin gleichmäßig dispergierten Rutheniumteilchen. In einer Grenzphase zwischen der wäßrigen Phase und der Cyclohexanphase werden schwarz gefärbte Aggregate des oberflächenaktiven Mittels festgestellt. Diese flüssigen Phasen werden in einen Scheidetrichter gegeben. Die Cyclohexanphase mit darin dispergierten Rutheniumteilchen wird abgetrennt. Die auf diese Weise abgetrennte Cyclohexandispersion weist eine Rutheniumteilchenkonzentration von 0,475 mMol Ru/Liter auf. Eine Aliquotmenge der Cyclohexandispersion der Rutheniumteilchen wird zur Herstellung einer festen Testprobe auf einem Kohlenstofffilm getrocknet. Die erhaltene feste Testprobe wird durch ein Elektronenmikroskop vom Transmissionstyp betrachtet. Es wird festgestellt, daß der Dispersionszustand der Rutheniumteilchen gut ist und der durchschnittliche Durchmesser der Rutheniumteilchen 5,7 nm beträgt, wobei der Variationskoeffizient einen Wert von 23,4% hat. Die Rutheniumteilchendisersion ist stabil und zeigt auch nach einer Lagerung

von mindestens 3 Monaten bei Raumtemperatur keine Veränderung des Dispersionszustands.

## Beispiel 15

Das Verfahren zur Herstellung einer wäßrigen Dispersion von Beispiel 14 wird unter Bildung einer schwarzen, gleichmäßigen, wäßrigen Dispersion von Rutheniumteilchen mit einer Teilchenkonzentration von 0,5 mMol Ru/Liter wiederholt. Eine Aliquotmenge der wäßrigen Dispersion der Rutheniumteilchen wird zur Herstellung einer festen Testprobe auf einem Kohlenstofffilm getrocknet. Die erhaltene feste Testprobe wird durch ein Elektronenmikroskop vom Transmissionstyp betrachtet. Es wird festgestellt, daß der Dispersionszustand der Rutheniumteilchen gut ist und der durchschnittliche Durchmesser der Rutheniumteilchen 4,2 nm beträgt, wobei der Variationskoeffizient einen Wert von 30,3% hat. Die Rutheniumteilchendisersion ist stabil und zeigt auch nach einer Lagerung von mindestens 3 Monaten bei Raumtemperatur keine Veränderung des Dispersionszustands.

Das Verfahren von Beispiel 14 wird im wesentlichen wiederholt, mit der Abänderung, daß das zugesetzte Salz verändert wird.

25 ml Cyclohexan werden nacheinander mit 25 ml der vorstehend erhaltenen wäßrigen Dispersion von Rutheniumteilchen und 0,025 g Natriumoleat ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COONa}$ , Reagenzienqualität, hergestellt und vertrieben von der Firma Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd., Japan) als oberflächenaktivem Mittel versetzt. Das erhaltene Gemisch wird 4 Stunden gerührt. Vor der Zugabe des Natriumoleats ist das Gemisch heterogen, wobei große Tropfen festgestellt werden. Nach der Zugabe des Natriumoleats erfolgt eine Emulgierung unter Bildung eines homogenen Gemisches. Anschließend werden 0,35 g Magnesiumchlorid in 3 ml Wasser gelöst. Die erhaltene Lösung wird unter Rühren zu dem Gemisch gegeben.

Der Rührvorgang wird abgebrochen. Sodann läßt man das Gemisch 3 Stunden ruhig stehen. Das Gemisch trennt sich in eine untere Schicht aus einer farblosen, durchsichtigen, wäßrigen Phase und eine obere Schicht aus einer schwarzen Cyclohexanphase mit darin gleichmäßig dispergierten Rutheniumteilchen. In einer Grenzphase zwischen der wäßrigen Phase und der Cyclohexanphase werden schwarz gefärbte Aggregate des oberflächenaktiven Mittels festgestellt. Diese flüssigen Phasen werden in einen Scheidetrichter gegeben. Die Cyclohexanphase mit darin dispergierten Rutheniumteilchen wird abgetrennt. Die auf diese Weise abgetrennte Cyclohexandispersion weist eine Rutheniumteilchenkonzentration von 0,475 mMol Ru/Liter auf. Eine Aliquotmenge der Cyclohexandispersion von Rutheniumteilchen wird zur Herstellung einer festen Testprobe auf einem Kohlenstofffilm getrocknet. Die erhaltene feste Testprobe wird durch ein Elektronenmikroskop vom Transmissionstyp betrachtet. Es wird festgestellt, daß der Dispersionszustand der Rutheniumteilchen gut ist und der durchschnittliche Durchmesser der Rutheniumteilchen 4,6 nm beträgt, wobei der Variationskoeffizient einen Wert von 25,6% hat. Die Rutheniumteilchendisersion ist stabil und zeigt auch nach einer Lagerung von mindestens 3 Monaten bei Raumtemperatur keine Veränderung des Dispersionszustands.

## Beispiel 16

Das Verfahren zur Herstellung einer nicht-wäßrigen Dispersion von Beispiel 15 wird im wesentlichen wiederholt, mit der Abänderung, daß 25 ml Chloroform anstelle des in Beispiel 15 eingesetzten Cyclohexans verwendet werden. Man erhält ein Gemisch. Vor der Zugabe des Natriumoleats ist das Gemisch heterogen, wobei große Tropfen festgestellt werden. Nach der Zugabe des Natriumoleats erfolgt eine Emulgierung unter Bildung eines homogenen Gemisches. Sodann werden 0,35 g Magnesiumchlorid in 3 ml Wasser gelöst. Die erhaltene Lösung wird unter Rühren zu dem Gemisch gegeben.

Der Rührvorgang wird abgebrochen. Sodann läßt man das Gemisch 3 Stunden ruhig stehen. Das Gemisch trennt sich in eine obere Schicht aus einer farblosen, durchsichtigen, wäßrigen Phase und eine untere Schicht aus einer schwarzen Chloroformphase mit darin gleichmäßig dispergierten Rutheniumteilchen. In einer Grenzphase zwischen der wäßrigen Phase und der Chloroformphase werden schwarz gefärbte Aggregate des oberflächenaktiven Mittels festgestellt. Diese flüssigen Phasen werden in einen Scheidetrichter gegeben. Die Chloroformphase mit darin dispergierten Rutheniumteilchen wird abgetrennt. Die auf diese Weise abgetrennte Chloroformdispersion weist eine Rutheniumteilchenkonzentration von 0,475 mMol Ru/Liter auf. Eine Aliquotmenge der Chloroformdispersion der Rutheniumteilchen wird zur Herstellung einer festen Testprobe auf einem Kohlenstofffilm getrocknet. Die erhaltene feste Testprobe wird durch ein Elektronenmikroskop vom Transmissionstyp betrachtet. Es wird festgestellt, daß der Dispersionszustand der Rutheniumteilchen gut ist und der durchschnittliche Durchmesser der Rutheniumteilchen 4,8 nm beträgt, wobei der Variationskoeffizient einen Wert von 19,6% hat. Die Rutheniumteilchendisersion ist stabil und zeigt auch nach einer Lagerung von mindestens 3 Monaten bei Raumtemperatur keine Veränderung des Dispersionszustands.

## Beispiel 17

8,865 mg (0,05 mMol) Palladiumchlorid ( $\text{PdCl}_2$ , hergestellt und vertrieben von der Firma Kojima Chemical Co., Ltd., Japan) und 11,7 mg (0,2 mMol) Natriumchlorid ( $\text{NaCl}$ , Reagenzienqualität, hergestellt und vertrieben von der Firma Kanto Chemical Co., Ltd., Japan) werden in 95 ml destilliertem Wasser gelöst. Die erhaltene wäßrige Lösung wird mit einer Lösung von 7,75 mg (0,2 mMol) Natriumborhydrid ( $\text{NaBH}_4$ , hergestellt und vertrieben von der Firma Nacalai Tesque, Japan) in 5 ml destilliertem Wasser versetzt. Man erhält eine schwarze, gleichmäßige, wäßrige Dispersion von Palladiumteilchen mit einer Teilchenkonzentration von 0,5 mMol Pd/Liter. Eine Aliquotmenge der wäßrigen Dispersion der Palladiumteilchen wird zur Herstellung einer festen Testprobe auf einem Kohlenstofffilm getrocknet. Die feste Testprobe wird durch ein Elektronenmikroskop vom Transmissionstyp betrachtet. Es wird festgestellt, daß der Dispersionszustand der Palladiumteilchen gut ist und der durchschnittliche Durchmesser der Palladiumteilchen 5,7 nm beträgt, wobei der Variationskoeffizient einen Wert von 18,2% hat. Die Palladiumteilchendisersion ist stabil und zeigt auch nach einer Lagerung von mindestens 3 Monaten bei Raumtemperatur keine Veränderung des Dispersionszustands.

25 ml Cyclohexan werden nacheinander mit 25 ml der

vorstehend erhaltenen wäßrigen Dispersion von Palladiumteilchen und 0,025 g Natriumoleat ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{H}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COONa}$ , Reagenzienqualität, hergestellt und vertrieben von der Firma Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd., Japan) als oberflächenaktives Mittel versetzt. Das erhaltene Gemisch wird 4 Stunden gerührt. Vor der Zugabe des Natriumoleats ist das Gemisch heterogen, wobei große Tropfen festgestellt werden. Nach der Zugabe des Natriumoleats erfolgt eine Emulgierung unter Bildung eines homogenen Gemisches. Sodann werden 0,35 g Magnesiumchlorid in 3 ml Wasser gelöst. Die erhaltene Lösung wird unter Rühren zu dem Gemisch gegeben.

Der Rührvorgang wird abgebrochen. Sodann läßt man das Gemisch 3 Stunden ruhig stehen. Das Gemisch trennt sich in eine obere Schicht aus einer farblosen, durchsichtigen, wäßrigen Phase und eine obere Schicht aus einer schwarzen Cyclohexanphase mit gleichmäßig darin dispergierten Palladiumteilchen. In einer Grenzphase zwischen der wäßrigen Phase und der Cyclohexanphase werden schwarz gefärbte Aggregate des oberflächenaktiven Mittels festgestellt. Diese flüssigen Phasen werden in einen Scheidetrichter gegeben. Die Cyclohexanphase mit darin dispergierten Palladiumteilchen wird abgetrennt. Die auf diese Weise abgetrennte Cyclohexandispersion weist eine Palladiumteilchenkonzentration von 0,475 mMol Pd/Liter auf. Eine Aliquotmenge der Cyclohexandispersion der Palladiumteilchen wird zur Herstellung einer festen Testprobe auf einem Kohlenstofffilm getrocknet. Die erhaltene feste Testprobe wird durch ein Elektronenmikroskop vom Transmissionstyp betrachtet. Es wird festgestellt, daß der Dispersionszustand der Palladiumteilchen gut ist und der durchschnittliche Durchmesser der Palladiumteilchen 5,5 nm beträgt, wobei der Variationskoeffizient einen Wert von 16,8% hat. Die Palladiumteilchendisersion ist stabil und zeigt auch nach einer Lagerung von mindestens 3 Monaten bei Raumtemperatur keine Veränderung des Dispersionszustands.

#### Beispiel 18

Das Verfahren von Beispiel 17 wird im wesentlichen wiederholt, mit der Abänderung, daß 25 ml Chloroform anstelle des in Beispiel 17 eingesetzten Cyclohexans verwendet werden. Man erhält ein Gemisch. Vor der Zugabe des Natriumoleats ist das Gemisch heterogen, wobei große Tropfen festgestellt werden. Nach der Zugabe des Natriumoleats erfolgt eine Emulgierung unter Bildung eines homogenen Gemisches. Sodann werden 0,35 g Magnesiumchlorid in 3 ml Wasser gelöst. Die erhaltene Lösung wird zu dem Gemisch gegeben.

Der Rührvorgang wird abgebrochen. Sodann läßt man das Gemisch 3 Stunden ruhig stehen. Das Gemisch trennt sich in eine obere Schicht aus einer farblosen, durchsichtigen, wäßrigen Phase und eine untere Schicht aus einer schwarzen Chloroformphase mit gleichmäßig darin dispergierten Palladiumteilchen. In einer Grenzphase zwischen der wäßrigen Phase und der Chloroformphase werden schwarz gefärbte Aggregate des oberflächenaktiven Mittels festgestellt. Diese flüssigen Phasen werden in einen Scheidetrichter gegeben. Die Chloroformphase mit darin dispergierten Palladiumteilchen wird abgetrennt. Die auf diese Weise abgetrennte Chloroformdispersion weist eine Palladiumteilchenkonzentration von 0,475 mMol Pd/Liter auf. Eine Aliquotmenge der Chloroformdispersion der Palladiumteilchen wird zur Herstellung einer festen Testprobe

auf einem Kohlenstofffilm getrocknet. Die erhaltene feste Testprobe wird durch ein Elektronenmikroskop vom Transmissionstyp betrachtet. Es wird festgestellt, daß der Dispersionszustand der Palladiumteilchen gut ist und der durchschnittliche Durchmesser der Palladiumteilchen 5,5 nm beträgt, wobei der Variationskoeffizient einen Wert von 20,4% hat. Die Palladiumteilchendisersion ist stabil und zeigt auch nach einer Lagerung von mindestens 3 Monaten bei Raumtemperatur keine Veränderung des Dispersionszustands.

#### Beispiel 19

Das Verfahren zur Herstellung einer nicht-wäßrigen Dispersion von Beispiel 17 wird im wesentlichen wiederholt, mit der Abänderung, daß 0,025 g Trimethylstearylammmoniumchlorid ( $[\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{Cl}$ , Reagenzienqualität, hergestellt und vertrieben von der Firma Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd., Japan) als oberflächenaktives Mittel anstelle des in Beispiel 18 eingesetzten Natriumoleats verwendet werden. Vor der Zugabe des Trimethylstearylammmoniumchlorids ist das Gemisch heterogen, wobei grobe Tropfen festgestellt werden. Nach der Zugabe des oberflächenaktiven Mittels erfolgt eine Emulgierung, wodurch das Gemisch homogen wird. Anschließend werden 0,35 g Magnesiumchlorid in 3 ml Wasser gelöst. Die erhaltene Lösung wird unter Rühren zu dem Gemisch gegeben.

Der Rührvorgang wird abgebrochen. Man läßt das Gemisch 3 Stunden stehen. Das Gemisch trennt sich in eine obere Schicht aus einer farblosen, durchsichtigen, wäßrigen Phase und eine untere Schicht aus einer schwarzen Chloroformphase mit darin gleichmäßig dispergierten Palladiumteilchen. In einer Grenzphase zwischen der wäßrigen Phase und der Chloroformphase werden schwarz gefärbte Aggregate des oberflächenaktiven Mittels festgestellt. Diese flüssigen Phasen werden in einen Scheidetrichter gegeben. Die Chloroformphase mit darin dispergierten Palladiumteilchen wird abgetrennt. Die auf diese Weise abgetrennte Chloroformdispersion weist eine Palladiumteilchenkonzentration von 0,475 mMol Pd/Liter auf. Eine Aliquotmenge der Chloroformdispersion der Palladiumteilchen wird zur Herstellung einer festen Testprobe auf einem Kohlenstofffilm getrocknet. Die feste Testprobe wird durch ein Elektronenmikroskop vom Transmissionstyp betrachtet. Es wird festgestellt, daß der Dispersionszustand der Palladiumteilchen gut ist und der durchschnittliche Durchmesser der Palladiumteilchen 6,0 nm beträgt, wobei der Variationskoeffizient einen Wert von 17,7% hat. Die Palladiumteilchendisersion ist stabil und weist auch nach einer Lagerung von mindestens 3 Monaten bei Raumtemperatur keine Veränderung des Dispersionszustands auf.

#### Beispiel 20

8,50 mg (0,05 mMol) Silbernitrat ( $\text{AgNO}_3$ , Reagenzienqualität, hergestellt und vertrieben von der Firma Kanto Chemical Co., Ltd., Japan) und 10 mg Natriumoleat ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COONa}$ , hergestellt und vertrieben von der Firma Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd., Japan, als oberflächenaktives Mittel werden in 94 ml destilliertem Wasser bzw. 1 ml destilliertem Wasser gelöst. Die beiden erhaltenen Lösungen werden in einen 100 ml fassenden ovalen Kolben gegeben und anschließend bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird das erhaltene Gemisch mit einer Lösung von 7,57 mg



(0,2 mMol) Natriumborhydrid ( $\text{NaBH}_4$ , hergestellt und vertrieben von der Firma Nacalai Tesque, Japan) in 5 ml destilliertem Wasser gelöst. Man erhält eine gelbe, gleichmäßige, wäßrige Dispersion von Silberpartikeln mit einer Partikelkonzentration von 0,5 mMol Ag/Liter. Der Dispersionszustand der Silberpartikel wird in Gegenwart des oberflächenaktiven Mittels stabilisiert. Eine Aliquotmenge der wäßrigen Dispersion der Silberpartikel wird zur Herstellung einer festen Testprobe auf einem Kohlenstofffilm getrocknet. Die feste Testprobe wird durch ein Elektronenmikroskop vom Transmissionstyp betrachtet. Es wird festgestellt, daß der Dispersionszustand der Silberpartikel gut ist und die durchschnittliche Teilchengröße der Silberpartikel 5,3 nm beträgt, wobei der Variationskoeffizient einen Wert von 60,1% hat. Die Silberpartikeldispersion ist stabil und zeigt auch nach einer Lagerung von mindestens 3 Monaten bei Raumtemperatur keine Veränderung des Dispersionszustands.

25 ml Cyclohexan werden mit 25 ml der vorstehend erhaltenen wäßrigen Dispersion von Silberpartikeln, in der der Dispersionszustand der Partikel unter Verwendung des oberflächenaktiven Mittels stabilisiert ist, versetzt. Das erhaltene Gemisch wird 4 Stunden gerührt. Anschließend werden 2,5 g Natriumchlorid zugesetzt.

Der Rührvorgang wird abgebrochen. Sodann läßt man das Gemisch 3 Stunden ruhig stehen. Das Gemisch trennt sich in eine untere Schicht aus einer farblosen, durchsichtigen, wäßrigen Phase und eine obere Schicht aus einer gelben Cyclohexanphase mit darin gleichmäßig dispergierten Silberpartikeln. In einer Grenzphase zwischen der wäßrigen Phase und der Cyclohexanphase werden gelb gefärbte Aggregate des oberflächenaktiven Mittels festgestellt. Diese flüssigen Phasen werden in einen Scheidetrichter gegeben. Die Cyclohexanphase mit darin dispergierten Silberpartikeln wird abgetrennt. Die auf diese Weise abgetrennte Cyclohexandispersion weist eine Silberpartikelkonzentration von 0,475 mMol Ag/Liter auf. Eine Aliquotmenge der Cyclohexandispersion der Silberpartikel wird zur Herstellung einer festen Testprobe auf einem Kohlenstofffilm getrocknet. Die feste Testprobe wird durch ein Elektronenmikroskop vom Transmissionstyp betrachtet. Es wird festgestellt, daß der Dispersionszustand der Silberpartikel gut ist und die durchschnittliche Teilchengröße der Silberpartikel 3,8 nm beträgt, wobei der Variationskoeffizient einen Wert von 45,5% hat. Die Silberpartikeldispersion ist stabil und zeigt auch nach einer Lagerung von mindestens 3 Monaten bei Raumtemperatur keine Veränderung des Dispersionszustands.

#### Vergleichsbeispiel 4

25 ml Cyclohexan und 25 ml der in Beispiel 20 erhaltenen wäßrigen Dispersion von Silberpartikeln, in der der Dispersionszustand der Partikel unter Verwendung des oberflächenaktiven Mittels stabilisiert ist, werden vermischt. Das erhaltene Gemisch wird 4 Stunden gerührt. Sodann läßt man das Gemisch ohne Zusatz von Natriumchlorid etwa 1 Stunde stehen.

Es ergibt sich eine wäßrige gelbe Phase und eine farblose Cyclohexanphase. Eine Cyclohexandispersion mit darin dispergierten Silberpartikeln läßt sich nicht erhalten.

#### Beispiel 21

25 ml Cyclohexan, 25 ml der in Beispiel 20 erhaltenen

wäßrigen Dispersion von Silberpartikeln, in der der Dispersionszustand der Partikel unter Verwendung des oberflächenaktiven Mittels stabilisiert ist, und 2,5 g Natriumchlorid werden gleichzeitig vorgelegt. Das erhaltene Gemisch wird 10 Minuten gerührt. Sodann läßt man das Gemisch 1 Stunde ruhig stehen. Die Silberpartikel ballen sich zusammen und fallen in einer Grenzphase zwischen der wäßrigen Phase und der Cyclohexanphase aus. Anschließend wird das Gemisch 10 Minuten gerührt und sodann 1 Stunde ruhig stehen gelassen. Es erfolgt eine Trennung in eine untere Schicht aus einer farblosen, durchsichtigen, wäßrigen Phase und eine obere Schicht aus einer gelben Cyclohexanphase mit darin gleichmäßig dispergierten Silberpartikeln. Diese flüssigen Phasen werden in einen Scheidetrichter gegeben. Die obere Cyclohexanphase mit darin dispergierten Silberpartikeln wird abgetrennt. Die Dispersion ist eine Woche stabil.

#### Beispiel 22

Das Verfahren zur Herstellung einer nicht-wäßrigen Dispersion von Beispiel 20 wird im wesentlichen wiederholt, mit der Abänderung, daß 25 ml n-Hexan anstelle des in Beispiel 20 eingesetzten Cyclohexans verwendet werden. Man erhält ein Gemisch.

Der Rührvorgang wird abgebrochen. Sodann läßt man das Gemisch 3 Stunden ruhig stehen. Das Gemisch trennt sich in eine untere Schicht aus einer farblosen, durchsichtigen, wäßrigen Phase und eine obere Schicht aus einer gelben n-Hexanphase mit darin gleichmäßig dispergierten Silberpartikeln. In einer Grenzphase zwischen der wäßrigen Phase und der n-Hexanphase werden gelb gefärbte Aggregate des oberflächenaktiven Mittels festgestellt. Diese flüssigen Phasen werden in einen Scheidetrichter gegeben. Die n-Hexanphase mit darin dispergierten Silberpartikeln wird abgetrennt. Die auf diese Weise abgetrennte n-Hexandispersion weist eine Silberpartikelkonzentration von 0,475 mMol Ag/Liter auf. Eine Aliquotmenge der n-Hexandispersion von Silberpartikeln wird zur Herstellung einer festen Testprobe auf einem Kohlenstofffilm getrocknet. Die feste Testprobe wird durch ein Elektronenmikroskop vom Transmissionstyp betrachtet. Es wird festgestellt, daß der Dispersionszustand der Silberpartikel gut ist und der durchschnittliche Durchmesser der Silberpartikel 3,6 nm beträgt, wobei der Variationskoeffizient einen Wert von 34,4% hat. Die Silberpartikeldispersion ist stabil und zeigt auch nach einer Lagerung von mindestens 3 Monaten bei Raumtemperatur keine Veränderung des Dispersionszustands.

#### Beispiel 23

Das Verfahren zur Herstellung einer nicht-wäßrigen Dispersion von Beispiel 20 wird im wesentlichen wiederholt, mit der Abänderung, daß 25 ml Benzol anstelle des in Beispiel 20 eingesetzten Cyclohexans verwendet werden. Man erhält ein Gemisch.

Der Rührvorgang wird abgebrochen. Sodann läßt man das Gemisch 3 Stunden ruhig stehen. Das Gemisch trennt sich in eine untere Schicht aus einer farblosen, durchsichtigen, wäßrigen Phase und eine obere Schicht aus einer gelben Benzolphase mit darin gleichmäßig dispergierten Silberpartikeln. In einer Grenzphase zwischen der wäßrigen Phase und der Benzolphase werden gelb gefärbte Aggregate des oberflächenaktiven Mittels festgestellt. Diese flüssigen Phasen werden in einen

Scheidetrichter gegeben. Die Benzolphase mit darin dispergierten Silberpartikeln wird abgetrennt. Die auf diese Weise abgetrennte Benzoldispersion weist eine Silberpartikelenkonzentration von 0,475 mMol Ag/Liter auf. Eine Aliquotmenge der Benzoldispersion von Silberpartikeln wird zur Herstellung einer festen Testprobe auf einem Kohlenstofffilm getrocknet. Die feste Testprobe wird durch ein Elektronenmikroskop vom Transmissionstyp betrachtet. Es wird festgestellt, daß der Dispersionszustand der Silberpartikeln gut ist und der durchschnittliche Teilchendurchmesser der Silberpartikeln 3,7 nm beträgt, wobei der Variationskoeffizient einen Wert von 33,2% hat. Die Silberpartikeldispersion ist stabil und zeigt auch nach einer Lagerung von mindestens 3 Monaten bei Raumtemperatur keine Veränderung des Dispersionszustands.

## Beispiel 24

13,2 mg (0,05 mMol) Rhodium(III)-chlorid-trihydrat ( $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , Reagenzienqualität, hergestellt und vertrieben von der Firma Nippon Engelhard, Co., Ltd., Japan) und 10 mg Natriumdodecylbenzolsulfonat ( $\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ , Reagenzienqualität, hergestellt und vertrieben von der Firma Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd., Japan) als oberflächenaktives Mittel werden in 94 ml destilliertem Wasser bzw. 1 ml destilliertem Wasser gelöst. Die erhaltenen beiden Lösungen werden in einen 100 ml fassenden, ovalen Kolben gegeben, wonach bei Raumtemperatur gerührt wird. Sodann wird das erhaltene Gemisch zu einer Lösung von 7,57 mg (0,2 mMol) Natriumborhydrid ( $\text{NaBH}_4$ , hergestellt und vertrieben von der Firma Nacalai Tesque, Japan) in 5 ml destilliertem Wasser gegeben. Man erhält eine braune, gleichmäßige, wäßrige Dispersion von Rhodiumpartikeln mit einer Partikelenkonzentration von 0,5 mMol Rh/Liter. Die erhaltene Dispersion wird in Gegenwart des oberflächenaktiven Mittels stabilisiert. Eine Aliquotmenge der wäßrigen Dispersion von Rhodiumpartikeln wird zur Herstellung einer festen Testprobe auf einem Kohlenstofffilm getrocknet. Die feste Testprobe wird durch ein Elektronenmikroskop vom Transmissionstyp betrachtet. Es wird festgestellt, daß der Dispersionszustand der Rhodiumpartikeln gut ist und der durchschnittliche Durchmesser der Rhodiumpartikeln 4,5 nm beträgt, wobei der Variationskoeffizient einen Wert von 45,0% hat. Die Rhodiumpartikeldispersion ist stabil und zeigt auch nach einer Lagerung von mindestens 3 Monaten bei Raumtemperatur keine Veränderung des Dispersionszustands.

25 ml Chloroform werden mit 25 ml der vorstehend erhaltenen wäßrigen Dispersion von Rhodiumpartikeln, in der die Partikeln durch das oberflächenaktive Mittel stabilisiert sind, versetzt. Das erhaltene Gemisch wird 4 Stunden gerührt. Sodann werden 2,5 g Natriumchlorid unter Rühren zugesetzt.

Der Rührvorgang wird abgebrochen. Sodann läßt man das Gemisch 3 Stunden ruhig stehen. Das Gemisch trennt sich in eine obere Schicht aus einer farblosen, durchsichtigen, wäßrigen Phase und eine untere Schicht aus einer braunen Chloroformphase mit darin gleichmäßig dispergierten Rhodiumpartikeln. In einer Grenzphase zwischen der wäßrigen Phase und der Chloroformphase werden braun gefärbte Aggregate des oberflächenaktiven Mittels festgestellt. Diese flüssigen Phasen werden in einen Scheidetrichter gegeben. Die Chloroformphase mit darin dispergierten Rhodiumpartikeln wird abgetrennt. Die auf diese Weise abgetrennte Chlo-

roformdispersion weist eine Rhodiumpartikelenkonzentration von 0,475 mMol Rh/Liter auf. Eine Aliquotmenge der Chloroformdispersion von Rhodiumpartikeln wird zur Herstellung einer festen Testprobe auf einem Kohlenstofffilm getrocknet. Die feste Testprobe wird durch ein Elektronenmikroskop vom Transmissionstyp betrachtet. Es wird festgestellt, daß der Dispersionszustand der Rhodiumpartikeln gut ist und der durchschnittliche Durchmesser der Rhodiumpartikeln 3,6 nm beträgt, wobei der Variationskoeffizient einen Wert von 31,4% hat. Die Rhodiumpartikeldispersion ist stabil und zeigt auch nach einer Lagerung von mindestens 3 Monaten bei Raumtemperatur keine Veränderung des Dispersionszustands.

## Beispiel 25

13,1 mg (0,05 mMol) Ruthenium(III)-chlorid-trihydrat ( $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , hergestellt und vertrieben von der Firma Kanto Kagaku Co., Ltd.) und 10 mg Natriumoleat ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COONa}$ , Reagenzienqualität, hergestellt und vertrieben von der Firma Tokyo Kasei Co., Ltd.) als oberflächenaktives Mittel werden in 94 ml destilliertem Wasser bzw. 1 ml destilliertem Wasser gelöst. Die erhaltenen beiden Lösungen werden in einen 100 ml fassenden, ovalen Kolben gegeben. Das Gemisch wird bei Raumtemperatur gerührt. Getrennt davon werden 7,57 mg (0,2 mMol) Natriumborhydrid ( $\text{NaBH}_4$ , hergestellt und vertrieben von der Firma Nacalai Tesque Co., Ltd.) in 5 ml destilliertem Wasser gelöst. Die erhaltene Lösung wird zu dem vorstehend erhaltenen Gemisch gegeben, wobei man eine schwarze, gleichmäßige, wäßrige Dispersion von Rutheniumpartikeln mit einer Rutheniumkonzentration von 0,5 mMol Ru/Liter erhält, in der die Dispersion der Partikeln durch das oberflächenaktive Mittel stabilisiert ist.

Eine Aliquotmenge der wäßrigen Dispersion der Rutheniumpartikeln wird zur Herstellung einer festen Testprobe auf einem Kohlenstofffilm getrocknet. Die Testprobe wird durch ein Elektronenmikroskop vom Transmissionstyp betrachtet. Es wird festgestellt, daß der Dispersionszustand der Partikeln gut ist und der durchschnittliche Durchmesser der Rutheniumpartikeln 5,6 nm beträgt, wobei der Variationskoeffizient einen Wert von 36,7% hat. Die Rutheniumpartikeldispersion ist stabil und zeigt auch nach einer Lagerung von mindestens 3 Monaten bei Raumtemperatur keine Veränderung des Dispersionszustands.

25 ml Chloroform werden mit 25 ml der vorstehend erhaltenen wäßrigen Dispersion von Rutheniumpartikeln, in der die Dispersion der Partikeln durch das oberflächenaktive Mittel stabilisiert ist, versetzt. Das erhaltene Gemisch wird 4 Stunden gerührt. Nach dem Rühren wird das Gemisch mit 2,5 g Natriumchlorid versetzt.

Nach Abbruch des Rührvorgangs läßt man das Gemisch 3 Stunden ruhig stehen. Das Gemisch trennt sich in eine obere Schicht aus einer farblosen, durchsichtigen, wäßrigen Phase und eine untere Schicht aus einer schwarzen Chloroformphase mit darin gleichmäßig dispergierten Rutheniumpartikeln. In einer Grenzphase zwischen der wäßrigen Phase und der Chloroformphase werden schwarz gefärbte Aggregate des oberflächenaktiven Mittels festgestellt. Diese flüssigen Phasen werden in einen Scheidetrichter gegeben. Nur die obere Chloroformphase mit darin dispergierten Rutheniumpartikeln wird abgetrennt. Die auf diese Weise abgetrennte Chloroformdispersion weist eine Rutheniumpartikelenkonzentration von 0,475 mMol Ru/Liter auf. Ei-

ne Aliquotmenge der Chloroformdispersion von Rutheniumteilchen wird zur Herstellung einer festen Testprobe auf einem Kohlenstofffilm getrocknet. Die feste Testprobe wird durch ein Elektronenmikroskop vom Transmissionstyp betrachtet. Es wird festgestellt, daß der Dispersionszustand der Rutheniumteilchen gut ist und der durchschnittliche Durchmesser der Rutheniumteilchen 5,1 nm beträgt, wobei der Variationskoeffizient einen Wert von 36,7% hat. Die Rutheniumteilchendisersion ist stabil und zeigt auch nach einer Lagerung von mindestens 3 Monaten bei Raumtemperatur keine Veränderung des Dispersionszustands.

## Beispiel 26

Im wesentlichen auf die gleiche Weise wie im Beispiel 25 wird eine schwarze, gleichmäßige, wäßrige Dispersion von Rutheniumteilchen mit einer Rutheniumkonzentration von 0,5 mMol Ru/Liter erhalten, wobei die Dispersion der Teilchen durch das oberflächenaktive Mittel stabilisiert wird. Eine Aliquotmenge der wäßrigen Dispersion der Rutheniumteilchen wird zur Herstellung einer festen Testprobe auf einem Kohlenstofffilm getrocknet. Die feste Testprobe wird durch ein Elektronenmikroskop vom Transmissionstyp betrachtet. Es wird festgestellt, daß der Dispersionszustand der Rutheniumteilchen gut ist und der durchschnittliche Durchmesser der Rutheniumteilchen 2,9 nm beträgt, wobei der Variationskoeffizient einen Wert von 62,8% hat. Die Rutheniumteilchendisersion ist stabil und zeigt auch nach einer Lagerung von mindestens 3 Monaten bei Raumtemperatur keine Veränderung des Dispersionszustands.

Das Verfahren zur Herstellung einer nicht-wäßrigen Dispersion von Beispiel 25 wird im wesentlichen wiederholt, wobei aber eine Abänderung hinsichtlich des Salzes vorgenommen wird.

25 ml Chloroform werden mit 25 ml der vorstehend erhaltenen wäßrigen Dispersion von Rutheniumteilchen, in der die Dispersion der Teilchen durch das oberflächenaktive Mittel stabilisiert ist, versetzt. Das erhaltene Gemisch wird 4 Stunden gerührt. Nach dem Rühren wird eine Lösung von 0,35 g Magnesiumchlorid in 3 ml Wasser zugesetzt.

Nach Abbruch des Rührvorgangs läßt man das Gemisch 3 Stunden ruhig stehen. Das Gemisch trennt sich in eine obere Schicht aus einer farblosen, durchsichtigen, wäßrigen Phase und eine untere Schicht aus einer schwarzen Chloroformphase mit darin gleichmäßig dispergierten Rutheniumteilchen. In einer Grenzphase zwischen der wäßrigen Phase und der Chloroformphase werden schwarz gefärbte Aggregate des oberflächenaktiven Mittels festgestellt. Diese flüssigen Phasen werden in einen Scheidetrichter gegeben. Nur die untere Chloroformphase mit darin dispergierten Rutheniumteilchen wird abgetrennt. Die auf diese Weise abgetrennte Chloroformdispersion weist eine Rutheniumteilchenkonzentration von 0,475 mMol Ru/Liter auf. Eine Aliquotmenge der Chloroformdispersion von Rutheniumteilchen wird zur Herstellung einer festen Testprobe auf einem Kohlenstofffilm getrocknet. Die feste Testprobe wird durch ein Elektronenmikroskop vom Transmissionstyp betrachtet. Es wird festgestellt, daß der Dispersionszustand der Rutheniumteilchen gut ist und der durchschnittliche Durchmesser der Rutheniumteilchen 2,1 nm beträgt, wobei der Variationskoeffizient einen Wert von 75,6% hat. Die Rutheniumteilchendisersion ist stabil und zeigt auch nach einer Lagerung von minde-

stens 3 Monaten bei Raumtemperatur keine Veränderung des Dispersionszustands.

## Beispiel 27

Das Verfahren zur Herstellung einer nicht-wäßrigen Dispersion von Beispiel 25 wird im wesentlichen wiederholt, mit der Abänderung, daß 25 ml Cyclohexan anstelle des in Beispiel 25 eingesetzten Chloroforms verwendet werden.

Das erhaltene Gemisch wird 4 Stunden gerührt. Sodann läßt man das Gemisch 3 Stunden ruhig stehen. Das Gemisch trennt sich in eine untere Schicht aus einer farblosen, durchsichtigen, wäßrigen Phase und eine obere Schicht aus einer schwarzen Cyclohexanphase mit darin gleichmäßig dispergierten Rutheniumteilchen. In einer Grenzphase zwischen der wäßrigen Phase und der Cyclohexanphase werden schwarz gefärbte Aggregate des oberflächenaktiven Mittels festgestellt. Diese flüssigen Phasen werden in einen Scheidetrichter gegeben. Nur die obere Cyclohexanphase mit darin dispergierten Rutheniumteilchen wird abgetrennt. Die auf diese Weise abgetrennte Cyclohexandispersion weist eine Rutheniumteilchenkonzentration von 0,475 mMol Ru/Liter auf. Eine Aliquotmenge der wäßrigen Cyclohexandispersion von Rutheniumteilchen wird zur Herstellung einer festen Testprobe auf einem Kohlenstofffilm getrocknet. Die feste Testprobe wird durch ein Elektronenmikroskop vom Transmissionstyp betrachtet. Es wird festgestellt, daß der Dispersionszustand der Rutheniumteilchen gut ist und der durchschnittliche Durchmesser der Rutheniumteilchen 3,0 nm beträgt, wobei der Variationskoeffizient einen Wert von 59,5% hat. Diese Rutheniumteilchendisersion ist stabil und zeigt auch nach einer Lagerung von mindestens 3 Monaten bei Raumtemperatur keine Veränderung des Dispersionszustands.

## Beispiel 28

Das Verfahren zur Herstellung einer nicht-wäßrigen Dispersion von Beispiel 25 wird im wesentlichen wiederholt, mit der Abänderung, daß 25 ml n-Hexan anstelle des in Beispiel 25 eingesetzten Chloroforms verwendet werden.

Das erhaltene Gemisch wird 4 Stunden gerührt. Nach dem Rühren läßt man das Gemisch 3 Stunden ruhig stehen. Das Gemisch trennt sich in eine untere Schicht aus einer farblosen, durchsichtigen, wäßrigen Phase und eine obere Schicht aus einer schwarzen n-Hexanphase mit darin gleichmäßig dispergierten Rutheniumteilchen. In einer Grenzphase zwischen der wäßrigen Phase und der n-Hexanphase werden schwarz gefärbte Aggregate des oberflächenaktiven Mittels festgestellt. Diese flüssigen Phasen werden in einen Scheidetrichter gegeben. Nur die obere n-Hexanphase mit darin dispergierten Rutheniumteilchen wird abgetrennt. Die auf diese Weise abgetrennte n-Hexandispersion weist eine Rutheniumteilchenkonzentration von 0,475 mMol Ru/Liter auf. Eine Aliquotmenge der n-Hexandispersion von Rutheniumteilchen wird zur Herstellung einer festen Testprobe auf einem Kohlenstofffilm getrocknet. Die feste Testprobe wird durch ein Elektronenmikroskop vom Transmissionstyp betrachtet. Es wird festgestellt, daß der Dispersionszustand der Rutheniumteilchen gut ist und der durchschnittliche Durchmesser der Rutheniumteilchen 2,5 nm beträgt, wobei der Variationskoeffizient einen Wert von 57,1% hat. Die Rutheniumteilchendisersion

ist stabil und zeigt auch nach einer Lagerung von mindestens 3 Monaten bei Raumtemperatur keine Änderung des Dispersionszustands.

#### Beispiel 29

Das Verfahren zur Herstellung einer nicht-wäßrigen Dispersion von Beispiel 25 wird im wesentlichen wiederholt, mit der Abänderung, daß 25 ml Benzol anstelle des in Beispiel 25 eingesetzten Chloroforms verwendet werden.

Das erhaltene Gemisch wird 4 Stunden gerührt. Nach dem Rühren läßt man das Gemisch 3 Stunden ruhig stehen. Das Gemisch trennt sich in eine untere Schicht aus einer farblosen, durchsichtigen, wäßrigen Phase und eine obere Schicht aus einer schwarzen Benzolphase mit darin gleichmäßig dispergierten Rutheniumteilchen. In einer Grenzphase zwischen der wäßrigen Phase und der Benzolphase werden schwarz gefärbte Aggregate des oberflächenaktiven Mittels festgestellt. Diese flüssigen Phasen werden in einen Scheidetrichter gegeben. Nur die obere Benzolphase mit darin dispergierten Rutheniumteilchen wird abgetrennt. Die auf diese Weise abgetrennte Benzoldispersion weist eine Rutheniumteilchenkonzentration von 0,475 mMol Ru/Liter auf. Eine Aliquotmenge der Benzoldispersion von Rutheniumteilchen wird zur Herstellung einer festen Testprobe auf einem Kohlenstofffilm getrocknet. Die feste Testprobe wird durch ein Elektronenmikroskop vom Transmissionstyp getrocknet. Es wird festgestellt, daß der Dispersionszustand der Rutheniumteilchen gut ist und der durchschnittliche Durchmesser der Rutheniumteilchen 2,9 nm beträgt, wobei der Variationskoeffizient einen Wert von 56,4% hat. Die Rutheniumteilchendispersion ist stabil und zeigt auch nach einer Lagerung von mindestens 3 Monaten bei Raumtemperatur keine Veränderung des Dispersionszustands.

#### Beispiel 30

8,865 mg (0,05 mMol) Palladiumchlorid ( $\text{PdCl}_2$ , hergestellt und vertrieben von der Firma Kojima Kagaku Co., Ltd.) und 0,025 g Trimethylstearylammöniumchlorid ( $[\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{Cl}$ , Reagenzienqualität, hergestellt und vertrieben von der Firma Tokyo Kasei Co., Ltd.) als oberflächenaktives Mittel werden in 94 ml destilliertem Wasser bzw. 1 ml destilliertem Wasser gelöst. Die erhaltenen beiden Lösungen werden in einen 100 ml fassenden ovalen Kolben gegeben. Das Gemisch wird bei Raumtemperatur gerührt. Getrennt davon werden 7,75 mg (0,2 mMol) Natriumborhydrid ( $\text{NaBH}_4$ , hergestellt und vertrieben von der Firma Nacalai Tesque Co., Ltd.) in 5 ml destilliertem Wasser gelöst. Die erhaltene Lösung wird zu dem vorstehend erhaltenen Gemisch gegeben. Man erhält eine schwarze, gleichmäßige, wäßrige Dispersion von Palladiumteilchen mit einer Palladiumkonzentration von 0,5 mMol Pd/Liter, in der der Dispersionszustand der Teilchen durch das oberflächenaktive Mittel stabilisiert ist. Eine Aliquotmenge der wäßrigen Dispersion von Palladiumteilchen wird zur Herstellung einer festen Testprobe auf einem Kohlenstofffilm getrocknet. Die feste Testprobe wird durch ein Elektronenmikroskop vom Transmissionstyp betrachtet. Es wird festgestellt, daß der Dispersionszustand der Palladiumteilchen gut ist und der durchschnittliche Durchmesser der Palladiumteilchen 5,8 nm beträgt, wobei der Variationskoeffizient einen Wert von 24,0% hat. Die Palladiumteilchendispersion ist stabil und zeigt auch

nach einer Lagerung von mindestens 3 Monaten bei Raumtemperatur keine Veränderung des Dispersionszustands.

25 ml Chloroform werden mit 25 ml der vorstehend erhaltenen wäßrigen Dispersion von Palladiumteilchen, in der die Dispersion der Teilchen durch das oberflächenaktive Mittel stabilisiert ist, versetzt. Das erhaltene Gemisch wird 4 Stunden gerührt. Nach dem Rühren wird eine Lösung von 0,35 g Magnesiumchlorid in 3 ml Wasser zugesetzt.

Nach Abbruch des Rührvorgangs läßt man das Gemisch 3 Stunden ruhig stehen. Das Gemisch trennt sich in eine obere Schicht aus einer farblosen, durchsichtigen wäßrigen Phase und eine untere Schicht aus einer schwarzen Chloroformphase mit darin gleichmäßig dispergierten Palladiumteilchen. In einer Grenzphase zwischen der wäßrigen Phase und der Chloroformphase werden schwarz gefärbte Aggregate des oberflächenaktiven Mittels festgestellt. Diese flüssigen Phasen werden in einen Scheidetrichter gegeben. Nur die untere Chloroformphase mit darin dispergierten Palladiumteilchen wird abgetrennt. Die auf diese Weise abgetrennte Chloroformdispersion weist eine Palladiumteilchenkonzentration von 0,475 mMol Pd/Liter auf. Eine Aliquotmenge der Chloroformdispersion von Palladiumteilchen wird zur Herstellung einer festen Testprobe auf einem Kohlenstofffilm getrocknet. Die feste Testprobe wird durch ein Elektronenmikroskop vom Transmissionstyp betrachtet. Es wird festgestellt, daß der Dispersionszustand der Teilchen gut ist und der durchschnittliche Durchmesser der Palladiumteilchen 4,8 nm beträgt, wobei der Variationskoeffizient einen Wert von 20,6% hat. Die Palladiumteilchenkonzentration ist stabil und zeigt auch nach einer Lagerung von mindestens 3 Monaten bei Raumtemperatur keine Veränderung des Dispersionszustands.

#### Beispiel 31

23,75 mg (0,1 mMol) Nickelchlorid-hexahydrat ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , hergestellt und vertrieben von der Firma Kanto Kagaku Co., Ltd.) und 20 mg Natriumoleat ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COONa}$ , Reagenzienqualität, hergestellt und vertrieben von der Firma Tokyo Kasei Co., Ltd.) als oberflächenaktives Mittel werden in 94 ml destilliertem Wasser bzw. 1 ml destilliertem Wasser gelöst. Die erhaltenen beiden Lösungen werden in einen 100 ml fassenden ovalen Kolben gegeben. Das Gemisch wird bei Raumtemperatur gerührt. Getrennt davon werden 13,6 mg (0,36 mMol) Natriumborhydrid ( $\text{NaBH}_4$ , hergestellt und vertrieben von der Firma Nacalai Tesque Co., Ltd.) in 5 ml destilliertem Wasser gelöst. Die erhaltene Lösung wird zu dem vorstehend erhaltenen Gemisch gegeben. Man erhält eine schwarze, gleichmäßige, wäßrige Dispersion von Nickelboridteilchen mit einer Nickelboridteilchenkonzentration von 1 mMol NiB/Liter, in der der Dispersionszustand der Teilchen durch das oberflächenaktive Mittel stabilisiert ist. Eine Aliquotmenge der wäßrigen Dispersion von Nickelboridteilchen wird zur Herstellung einer festen Testprobe auf einem Kohlenstofffilm getrocknet. Die feste Testprobe wird durch ein Elektronenmikroskop vom Transmissionstyp betrachtet. Es wird festgestellt, daß der Dispersionszustand der Nickelboridteilchen gut ist und der durchschnittliche Durchmesser der Nickelboridteilchen 9,8 nm beträgt, wobei der Variationskoeffizient einen Wert von 33,0% hat. Die Nickelboridteilchendispersion ist stabil und zeigt auch nach einer Lage-

nung von mindestens 3 Monaten bei Raumtemperatur keine Veränderung des Dispersionszustands.

25 ml Cyclohexan werden mit 25 ml der vorstehend erhaltenen wäßrigen Dispersion von Nickelboridteilchen versetzt, in der die Dispersion der Teilchen durch das oberflächenaktive Mittel stabilisiert ist. Das erhaltene Gemisch wird 4 Stunden gerührt. Nach dem Rühren wird eine Lösung von 0,35 g Magnesiumchlorid in 3 ml Wasser zu dem erhaltenen Gemisch gegeben.

Nach Abbruch des Rührvorgangs läßt man das Gemisch 3 Stunden ruhig stehen. Das Gemisch trennt sich in eine untere Schicht aus einer farblosen, durchsichtigen, wäßrigen Phase und eine obere Schicht aus einer schwarzen Cyclohexanphase mit darin gleichmäßig dispergierten Nickelboridteilchen. In einer Grenzphase zwischen der wäßrigen Phase und der Cyclohexanphase werden schwarz gefärbte Aggregate des oberflächenaktiven Mittels festgestellt. Diese flüssigen Phasen werden in einen Scheidetrichter gegeben. Nur die obere Cyclohexanphase mit darin dispergierten Nickelboridteilchen wird abgetrennt. Die auf diese Weise abgetrennte Cyclohexandispersion weist eine Nickelboridteilchenkonzentration von 0,9 mMol NiB/Liter auf. Eine Aliquotmenge der Cyclohexandispersion von Nickelboridteilchen wird zur Herstellung einer festen Testprobe auf einem Kohlenstofffilm getrocknet. Die feste Testprobe wird durch ein Elektronenmikroskop vom Transmissionstyp betrachtet. Es wird festgestellt, daß der Dispersionszustand der Nickelboridteilchen gut ist und der durchschnittliche Durchmesser der Nickelboridteilchen 10,2 nm beträgt, wobei der Variationskoeffizient einen Wert von 39,1% hat. Die Nickelboridteilchendisersion ist stabil und zeigt auch nach einer Lagerung von mindestens 3 Monaten bei Raumtemperatur keine Veränderung des Dispersionszustands.

#### Beispiel 32

Das Verfahren zur Herstellung einer nicht-wäßrigen Dispersion von Beispiel 31 wird im wesentlichen wiederholt, mit der Abänderung, daß 25 ml n-Hexan anstelle des in Beispiel 31 eingesetzten Cyclohexans verwendet werden.

Das erhaltene Gemisch wird 4 Stunden gerührt. Nach dem Rühren läßt man das Gemisch 3 Stunden ruhig stehen. Das Gemisch trennt sich in eine untere Schicht aus einer farblosen, durchsichtigen, wäßrigen Phase und eine obere Schicht aus einer schwarzen n-Hexanphase mit darin gleichmäßig dispergierten Nickelboridteilchen. In einer Grenzphase zwischen der wäßrigen Phase und der n-Hexanphase werden schwarz gefärbte Aggregate des oberflächenaktiven Mittels festgestellt. Diese flüssigen Phasen werden in einen Scheidetrichter gegeben. Nur die obere n-Hexanphase mit darin dispergierten Nickelboridteilchen wird abgetrennt. Die auf diese Weise abgetrennte n-Hexandispersion weist eine Nickelboridteilchenkonzentration von 0,9 mMol NiB/Liter auf. Eine Aliquotmenge der n-Hexandispersion von Nickelboridteilchen wird zur Herstellung einer festen Testprobe auf einem Kohlenstofffilm getrocknet. Die feste Testprobe wird durch ein Elektronenmikroskop vom Transmissionstyp betrachtet. Es wird festgestellt, daß der Dispersionszustand der Nickelboridteilchen gut ist und der durchschnittliche Durchmesser der Nickelboridteilchen 12,3 nm beträgt, wobei der Variationskoeffizient einen Wert von 31,8% hat. Die Nickelboridteilchendisersion ist stabil und zeigt auch nach einer Lagerung von 3 Monaten bei Raumtemperatur

keine Veränderung des Dispersionszustands.

#### Beispiel 33

Das Verfahren zur Herstellung einer nicht-wäßrigen Dispersion von Beispiel 31 wird im wesentlichen wiederholt, mit der Abänderung, daß 25 ml Benzol anstelle des in Beispiel 31 eingesetzten Cyclohexans verwendet werden.

Das erhaltene Gemisch wird 4 Stunden gerührt. Nach dem Rühren läßt man das Gemisch 3 Stunden ruhig stehen. Das Gemisch trennt sich in eine untere Schicht aus einer farblosen, durchsichtigen, wäßrigen Phase und eine obere Schicht aus einer schwarzen Benzolphase mit darin gleichmäßig dispergierten Nickelboridteilchen. In einer Grenzphase zwischen der wäßrigen Phase und der Benzolphase werden schwarz gefärbte Aggregate des oberflächenaktiven Mittels festgestellt. Diese flüssigen Phasen werden in einen Scheidetrichter gegeben. Nur die obere Benzolphase mit darin dispergierten Nickelboridteilchen wird abgetrennt. Die auf diese Weise abgetrennte Benzoldispersion weist eine Nickelboridteilchenkonzentration von 0,9 mMol NiB/Liter auf. Eine Aliquotmenge der Benzoldispersion der Nickelboridteilchen wird zur Herstellung einer festen Testprobe auf einem Kohlenstofffilm getrocknet. Die feste Testprobe wird durch ein Elektronenmikroskop vom Transmissionstyp betrachtet. Es wird festgestellt, daß der Dispersionszustand der Nickelboridteilchen gut ist und der durchschnittliche Durchmesser der Nickelboridteilchen 12,1 nm beträgt, wobei der Variationskoeffizient einen Wert von 31,3% hat. Die Nickelboridteilchendisersion ist stabil und zeigt auch nach einer Lagerung von mindestens 3 Monaten bei Raumtemperatur keine Veränderung des Dispersionszustands.

#### Beispiel 34

2,809 g (20,5 mMol) metallisches Barium (Ba, hergestellt und vertrieben von der Firma Kanto Kagaku Co., Ltd.) werden in 55,54 ml Isopropanol ( $\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ , Reagenzienqualität, hergestellt und vertrieben von der Firma Kanto Kagaku Co., Ltd.) unter Bildung von Bariumisopropoxid gelöst. Getrennt davon werden 9 ml (47,27 mMol) Titanisopropoxid ( $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ , hergestellt und vertrieben von der Firma Kanto Kagaku Co., Ltd.) mit 36 ml (333 mMol) tert.-Amylalkohol ( $\text{tert-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ , Reagenzienqualität, hergestellt und vertrieben von der Firma Kanto Kagaku Co., Ltd.) vermischt. Das erhaltene Gemisch wird 24 Stunden unter Rückfluß erwärmt und sodann mit 44,46 ml der Lösung von Bariumisopropoxid versetzt. Das erhaltene Gemisch wird weitere 2 Stunden unter Rückfluß erwärmt. Sodann wird eine Hydrolyse durch tropfenweise Zugabe von 2,5 ml destilliertem Wasser zum Gemisch durchgeführt. Das erhaltene Hydrolysat wird zur Trockene eingedampft. Man erhält Bariumtitanat in Form eines weißen Pulvers.

0,0117 g (0,05 mMol) Bariumtitanat und 0,1 g Natriumoleat ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COONa}$ , Reagenzienqualität, hergestellt und vertrieben von der Firma Tokyo Kasei Co., Ltd.) als oberflächenaktives Mittel werden zu 100 ml destilliertem Wasser gegeben. Das erhaltene Gemisch wird gerührt. Man erhält eine wäßrige Dispersion von Bariumtitanatteilchen mit einer Bariumtitanatteilchenkonzentration von 0,5 mMol  $\text{BaTiO}_3$ /Liter, in der die Dispersion der Teilchen durch das oberflächenaktive Mittel stabilisiert ist. Es wird festgestellt, daß der Dispersionszustand der Bariumtitanatteil-

chen gut ist. In der erhaltenen wäßrigen Dispersion von Bariumtitanateilchen kommt es jedoch innerhalb von 2 Tagen bei Raumtemperatur zu einer Ausfällung der Bariumtitanateilchen. Daher wird eine unmittelbar vorher hergestellte wäßrige Dispersion von Bariumtitanateilchen dazu verwendet, eine Wanderung von einer wäßrigen Phase in eine nicht-wäßrige flüssige Phase durchzuführen. Ferner werden bereits ausgefällte Bariumtitanateilchen durch Rühren erneut in Dispersion gebracht.

25 ml Cyclohexan werden mit 25 ml der vorstehend erhaltenen wäßrigen Dispersion von Bariumtitanateilchen, in der die Dispersion der Teilchen durch das oberflächenaktive Mittel stabilisiert ist, versetzt. Das erhaltene Gemisch wird 4 Stunden gerührt. Nach dem Rühren wird eine Lösung von 0,35 g Magnesiumchlorid in 3 ml Wasser zu dem Gemisch gegeben.

Nach Abbruch des Rührvorgangs läßt man das Gemisch 3 Stunden ruhig stehen. Das Gemisch trennt sich in eine untere Schicht aus einer farblosen, durchsichtigen, wäßrigen Phase und eine obere Schicht aus einer weißen Cyclohexanphase mit darin gleichmäßig dispergierten Bariumtitanateilchen. In einer Grenzphase zwischen der wäßrigen Phase und der Cyclohexanphase werden weiß gefärbte Aggregate des oberflächenaktiven Mittels festgestellt. Diese flüssigen Phasen werden in einen Scheidetrichter gegeben. Nur die obere Cyclohexanphase mit darin gleichmäßig dispergierten Bariumtitanateilchen wird abgetrennt. Die auf diese Weise abgetrennte Cyclohexandispersion weist eine Bariumtitanateilchenkonzentration von 0,475 mMol BaTiO<sub>3</sub>/Liter auf. Es wird festgestellt, daß der Dispersionszustand der Teilchen gut ist. Die Bariumtitanateilchendispersion ist einen Tag bei Raumtemperatur stabil. Anschließend kommt es zu einer Ausfällung von Bariumtitanateilchen an der Phasengrenze. Jedoch lassen sich die Bariumtitanateilchen durch Rühren erneut dispergieren.

#### Beispiel 35

Das Verfahren zur Herstellung einer nicht-wäßrigen Dispersion von Beispiel 34 wird im wesentlichen wiederholt, mit der Abänderung, daß 25 ml n-Hexan anstelle des in Beispiel 34 eingesetzten Cyclohexans verwendet werden.

Das erhaltene Gemisch wird 4 Stunden gerührt. Nach dem Rühren läßt man das Gemisch 3 Stunden ruhig stehen. Das Gemisch trennt sich in eine untere Schicht aus einer farblosen, durchsichtigen, wäßrigen Phase und eine obere Schicht aus einer weißen n-Hexanphase mit darin gleichmäßig dispergierten Bariumtitanateilchen. In einer Grenzphase zwischen der wäßrigen Phase und der n-Hexanphase werden weiß gefärbte Aggregate des oberflächenaktiven Mittels festgestellt. Diese flüssigen Phasen werden in einen Scheidetrichter gegeben. Nur die obere n-Hexanphase mit darin dispergierten Bariumtitanateilchen wird abgetrennt. Die auf diese Weise abgetrennte n-Hexandispersion weist eine Bariumtitanateilchenkonzentration von 0,475 mMol BaTiO<sub>3</sub>/Liter auf. Es wird festgestellt, daß der Dispersionszustand der Bariumtitanateilchen gut ist. Die erhaltene Bariumtitanateilchendispersion ist einen Tag bei Raumtemperatur stabil. Anschließend kommt es zu einer Ausfällung von Bariumtitanateilchen an der Phasengrenze. Durch Rühren lassen sich die Bariumtitanateilchen jedoch erneut dispergieren.

#### Beispiel 36

Das Verfahren zur Herstellung einer nicht-wäßrigen Dispersion von Beispiel 34 wird im wesentlichen wiederholt, mit der Abänderung, daß 25 ml Benzol anstelle des in Beispiel 34 eingesetzten Cyclohexans verwendet werden.

Das erhaltene Gemisch wird 4 Stunden gerührt. Anschließend läßt man das Gemisch 3 Stunden ruhig stehen. Das Gemisch trennt sich in eine untere Schicht aus einer farblosen, durchsichtigen, wäßrigen Phase und eine obere Schicht aus einer weißen Benzolphase mit darin gleichmäßig dispergierten Bariumtitanateilchen. In einer Grenzphase zwischen der wäßrigen Phase und der Benzolphase werden gefärbte Aggregate des oberflächenaktiven Mittels festgestellt. Diese flüssigen Phasen werden in einen Scheidetrichter gegeben. Nur die obere Benzolphase mit darin dispergierten Bariumtitanateilchen wird abgetrennt. Die auf diese Weise abgetrennte Benzoldispersion weist eine Bariumtitanateilchenkonzentration von 0,475 mMol BaTiO<sub>3</sub>/Liter auf. Es wird festgestellt, daß der Dispersionszustand der Teilchen gut ist. Die Bariumtitanateilchendispersion ist einen Tag bei Raumtemperatur stabil. Anschließend kommt es zu einer Ausfällung von Bariumtitanateilchen an der Phasengrenze. Jedoch lassen sich die Bariumtitanateilchen durch Rühren erneut dispergieren.

#### Beispiel 37

Das Verfahren zur Herstellung einer nicht-wäßrigen Dispersion von Beispiel 34 wird im wesentlichen wiederholt, mit der Abänderung, daß 25 ml Chloroform anstelle des in Beispiel 34 eingesetzten Cyclohexans verwendet werden.

Das erhaltene Gemisch wird 4 Stunden gerührt. Anschließend läßt man das Gemisch 3 Stunden ruhig stehen. Das Gemisch trennt sich in eine obere Schicht aus einer farblosen, durchsichtigen, wäßrigen Phase und eine untere Schicht aus einer weißen Chloroformphase mit darin gleichmäßig dispergierten Bariumtitanateilchen. Diese flüssigen Phasen werden in einen Scheidetrichter gegeben. Nur die untere Chloroformphase mit darin dispergierten Bariumtitanateilchen wird abgetrennt. Die auf diese Weise abgetrennte Chloroformdispersion weist eine Bariumtitanateilchendispersion von 0,475 mMol BaTiO<sub>3</sub>/Liter auf. Es wird festgestellt, daß der Dispersionszustand der Teilchen gut ist. Die Bariumtitanateilchenkonzentration ist stabil und zeigt auch nach einer Lagerung von mindestens 1 Monat bei Raumtemperatur keine Veränderung des Dispersionszustands.

#### Beispiel 38

Das Verfahren zur Herstellung einer nicht-wäßrigen Dispersion von Beispiel 34 wird im wesentlichen wiederholt, mit der Abänderung, daß 0,025 g Natriumdodecylbenzolsulfonat (C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na, Reagenzienqualität, hergestellt und vertrieben von der Firma Tokyo Kasei Co., Ltd.) als oberflächenaktives Mittel anstelle des in Beispiel 37 eingesetzten Natriumoleats verwendet werden.

Das erhaltene Gemisch wird 4 Stunden gerührt. Anschließend läßt man das Gemisch 3 Stunden ruhig stehen. Das Gemisch trennt sich in eine obere Schicht aus einer farblosen, durchsichtigen, wäßrigen Phase und eine untere Schicht aus einer weißen Chloroformphase



mit darin gleichmäßig dispergierten Bariumtitanateilchen. Diese flüssigen Phasen werden in einen Scheidetrichter gegeben. Nur die obere Chloroformphase mit darin dispergierten Bariumtitanateilchen wird abgetrennt. Die auf diese Weise abgetrennte Chloroformdispersion weist eine Bariumtitanateilchenkonzentration von 0,475 mMol BaTiO<sub>3</sub>/Liter auf. Es wird festgestellt, daß der Dispersionszustand der Teilchen gut ist. Die Bariumtitanateilchendisersion ist stabil und zeigt auch nach einer Lagerung von 1 Monat bei Raumtemperatur keine Veränderung des Dispersionszustands.

#### Beispiel 39

11,2 mg (0,066 mMol) Silbernitrat (AgNO<sub>3</sub>, Reagenzienqualität, hergestellt und vertrieben von der Firma Tokyo Kasei Co., Ltd.) und 59,2 mg (0,528 mMol, angegeben als molare Menge an Monomereinheiten, mit einem Molverhältnis zu den Silberatomen von 8) Poly-(N-vinyl-2-pyrrolidon), durchschnittliches Molekulargewicht 10 000, hergestellt und vertrieben von der Firma Kanto Kasei Kogyo Co., Ltd., Japan) als Polymerisat werden in 60 ml Methanol bzw. 30 ml Methanol gelöst. Die erhaltenen beiden Lösungen werden vermischt. Das Gemisch wird in einem 100 ml fassenden ovalen Kolben, der mit einem Rückflußkühler ausgerüstet ist, erwärmt. Anschließend werden 10 ml Methanol mit einem Gehalt an 2,46 mg (0,066 mMol) Natriumhydroxid zugesetzt. Das erhaltene Gemisch wird 10 Minuten erwärmt. Man erhält 100 ml einer gelben, gleichmäßigen Methanoldispersion von Silberteilen, in der die Dispersion der Teilchen durch das Polymerisat stabilisiert ist. Die erhaltene Dispersion von Silberteilen wird einer Vakuumtrocknung unterworfen. Das erhaltene getrocknete Produkt wird in 100 ml destilliertem Wasser redispersiert. Man erhält eine wäßrige Dispersion von Silberteilen mit einer Silberteilenkonzentration von 0,66 mMol Ag/Liter, in der der Dispersionszustand der Teilchen durch das Polymerisat stabilisiert ist. Eine Aliquotmenge der wäßrigen Dispersion der Silberteilen wird zur Herstellung einer festen Testprobe auf einem Kohlenstofffilm getrocknet. Die feste Testprobe wird durch ein Elektronenmikroskop vom Transmissionstyp betrachtet. Es wird festgestellt, daß der Dispersionszustand der Silberteilen gut ist und der durchschnittliche Durchmesser der Silberteilen 13,0 nm beträgt, wobei der Variationskoeffizient einen Wert von 52,4% hat. Die Silberteilchendisersion ist stabil und zeigt auch nach einer Lagerung von mindestens 3 Monaten bei Raumtemperatur keine Veränderung des Dispersionszustands.

25 ml der vorstehend erhaltenen wäßrigen Dispersion von Silberteilen, in der die Dispersion der Teilchen durch das Polymerisat stabilisiert ist, und 0,025 g Natriumoleat (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>COONa, Reagenzienqualität, hergestellt und vertrieben von der Firma Tokyo Kasei Co., Ltd.) als oberflächenaktives Mittel werden nacheinander zu 25 ml Cyclohexan gegeben. Das erhaltene Gemisch wird 4 Stunden gerührt. Vor der Zugabe des Natriumoleats ist das Gemisch heterogen, wobei große Tropfen festgestellt werden. Nach der Zugabe des Natriumoleats erfolgt eine Emulgierung unter Bildung eines homogenen Gemisches. Anschließend werden 2,5 g Natriumchlorid unter Rühren zugesetzt.

Nach Abbruch des Rührvorgangs läßt man das Gemisch 3 Stunden ruhig stehen. Das Gemisch trennt sich in eine untere Schicht aus einer farblosen, durchsichtigen, wäßrigen Phase und eine obere Schicht aus einer

gelben Cyclohexanphase mit darin gleichmäßig dispergierten Silberteilen. In einer Grenzphase zwischen der wäßrigen Phase und der Cyclohexanphase werden gelb gefärbte Aggregate des oberflächenaktiven Mittels festgestellt. Diese flüssigen Phasen werden in einen Scheidetrichter gegeben. Nur die obere Cyclohexanphase mit den darin dispergierten Silberteilen wird abgetrennt. Die auf diese Weise abgetrennte Cyclohexandispersion weist eine Silberteilenkonzentration von 0,627 mMol Ag/Liter auf. Eine Aliquotmenge der Cyclohexandispersion von Silberteilen wird zur Herstellung einer festen Testprobe auf einem Kohlenstofffilm getrocknet. Die feste Testprobe wird durch ein Elektronenmikroskop vom Transmissionstyp betrachtet. Es wird festgestellt, daß der Dispersionszustand der Silberteilen gut ist und der durchschnittliche Teilchendurchmesser der Silberteilen 8,9 nm beträgt, wobei der Variationskoeffizient einen Wert von 65,9% hat. Die Silberteilchendisersion ist stabil und zeigt auch nach einer Lagerung von mindestens 3 Monaten bei Raumtemperatur keine Veränderung des Dispersionszustands.

#### Vergleichsbeispiel 5

Das Verfahren von Beispiel 39 wird im wesentlichen wiederholt, mit der Abänderung, daß kein Natriumoleat zugesetzt wird. Es wird eine Wanderung von Silberteilen in die Cyclohexanphase festgestellt. Jedoch kommt es bald zu einer Aggregation der Silberteilen, so daß sich diese abscheiden.

#### Vergleichsbeispiel 6

25 ml der in Beispiel 39 erhaltenen wäßrigen Dispersion von Silberteilen, in der die Dispersion der Teilchen durch das Polymerisat stabilisiert ist und 0,025 g Natriumoleat (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>COONa, Reagenzienqualität, hergestellt und vertrieben von der Firma Tokyo Kasei Co., Ltd.) als oberflächenaktives Mittel werden nacheinander zu 25 ml Cyclohexan gegeben. Das erhaltene Gemisch wird 4 Stunden gerührt. Nach dem Rühren läßt man das Gemisch 1 Stunde ohne Zusatz von Natriumchlorid ruhig stehen. Es erfolgt eine Trennung in eine untere Schicht aus einer wäßrigen Phase mit darin dispergierten gelben Silberteilen und eine obere Schicht aus einer farblosen, durchsichtigen Cyclohexanphase. Es wird festgestellt, daß keine Wanderung von Silberteilen aus der wäßrigen Dispersion in die Cyclohexanphase eintritt.

#### Vergleichsbeispiel 7

25 ml der in Beispiel 39 erhaltenen Dispersion von Silberteilen, in der die Dispersion der Teilchen durch Poly-(N-vinyl-2-pyrrolidon) stabilisiert ist, und 2,5 g Natriumchlorid werden zu 25 ml Cyclohexan gegeben. Die Silberteilen ballen sich zusammen und fallen aus. Man erhält eine obere Schicht aus einer Cyclohexanphase und eine untere Schicht aus einer farblosen, durchsichtigen wäßrigen Phase mit einem Gehalt an Silberniederschlägen. Anschließend werden 0,025 g Natriumoleat (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>COONa, Reagenzienqualität, hergestellt und vertrieben von der Firma Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd., Japan) zugesetzt und unter Rühren eingemischt. Trotz dieser Maßnahme bleiben sowohl die wäßrige Phase als auch die Cyclohexanphase farblos. Somit läßt sich feststellen, daß keine Wanderung der Silberteilen aus der wäßrigen Phase in die

Cyclohexanphase stattgefunden hat.

#### Beispiel 40

25 ml der in Beispiel 39 erhaltenen Dispersion von Silberteilen, in der die Dispersion der Teilchen durch Poly-(N-vinyl-2-pyrrolidon) stabilisiert ist, eine Lösung von 0,025 g Natriumoleat ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COONa}$ , Reagenzienqualität, hergestellt und vertrieben von der Firma Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd., Japan) als oberflächenaktivem Mittel in 1 ml Wasser und 2,5 g Natriumchlorid werden gleichzeitig zu 25 ml Cyclohexan gegeben und 10 Minuten gerührt. Sodann läßt man das Gemisch 1 Stunde ruhig stehen. Es kommt zu einer Aggregation und Ausfällung der Silberteilen in einer Grenzphase zwischen der wäßrigen Phase und der Cyclohexanphase.

Das Gemisch wird 10 Minuten gerührt und sodann 1 Stunde ruhig stehengelassen. Das Gemisch trennt sich in eine untere Schicht aus einer farblosen, durchsichtigen, wäßrigen Phase und eine obere Schicht aus einer gelben, gleichmäßigen Cyclohexanphase mit darin dispergierten Silberteilen. Das Zweiphasengemisch wird in einen Scheidetrichter gegeben. Die obere Cyclohexanphase mit darin dispergierten Silberteilen wird isoliert.

#### Beispiel 4

Das Verfahren zur Herstellung einer nicht-wäßrigen Dispersion von Beispiel 39 wird im wesentlichen wiederholt, mit der Abänderung, daß 25 ml n-Hexan anstelle von Cyclohexan verwendet werden. Vor der Zugabe von Natriumoleat ist das Gemisch heterogen, wobei große Tropfen festgestellt werden. Nach der Zugabe von Natriumoleat erfolgt eine Emulgierung unter Bildung eines homogenen Gemisches. Sodann werden 2,5 g Natriumchlorid unter Rühren zugesetzt.

Der Rührvorgang wird abgebrochen. Sodann läßt man das Gemisch 3 Stunden ruhig stehen. Das Gemisch trennt sich in eine untere Schicht aus einer farblosen, durchsichtigen, wäßrigen Phase und eine obere Schicht aus einer gelben, n-Hexanphase mit darin gleichmäßig dispergierten Silberteilen. In einer Grenzphase zwischen der wäßrigen Phase und der n-Hexanphase werden gelb gefärbte Aggregate des oberflächenaktiven Mittels festgestellt. Diese flüssigen Phasen werden in einen Scheidetrichter gegeben. Die n-Hexanphase mit darin dispergierten Silberteilen wird abgetrennt. Die auf diese Weise abgetrennte n-Hexandispersion weist eine Silberteilenkonzentration von 0,627 mMol Ag/Liter auf. Eine Aliquotmenge der n-Hexandispersion von Silberteilen wird zur Herstellung einer festen Testprobe auf einem Kohlenstofffilm getrocknet. Die feste Testprobe wird durch ein Elektronenmikroskop vom Transmissionstyp betrachtet. Es wird festgestellt, daß der Dispersionszustand der Silberteilen gut ist und der durchschnittliche Teilchendurchmesser der Silberteilen 11,3 nm beträgt, wobei der Variationskoeffizient einen Wert von 50,3% hat. Die Silberteilchendispersion ist stabil und zeigt auch nach einer Lagerung von mindestens 3 Monaten bei Raumtemperatur keine Veränderung des Dispersionszustands.

#### Beispiel 42

Das Verfahren zur Herstellung einer nicht-wäßrigen Dispersion von Beispiel 39 wird im wesentlichen wie-

derholt, mit der Abänderung, daß 25 ml Benzol anstelle von Cyclohexan verwendet werden. Vor der Zugabe von Natriumoleat ist das Gemisch heterogen, wobei große Tropfen festgestellt werden. Nach der Zugabe des Natriumoleats erfolgt eine Emulgierung unter Bildung eines homogenen Gemisches. Sodann werden 2,5 g Natriumchlorid unter Rühren zugesetzt.

Der Rührvorgang wird abgebrochen. Sodann läßt man das Gemisch 3 Stunden ruhig stehen. Das Gemisch trennt sich in eine untere Schicht aus einer farblosen, durchsichtigen, wäßrigen Phase und eine obere Schicht aus einer gelben Benzolphase mit darin gleichmäßig dispergierten Silberteilen. In einer Grenzphase zwischen der wäßrigen Phase und der Benzolphase werden gelb gefärbte Aggregate des oberflächenaktiven Mittels festgestellt. Diese flüssigen Phasen werden in einen Scheidetrichter gegeben. Die Benzolphase mit darin dispergierten Silberteilen wird abgetrennt. Die auf diese Weise abgetrennte Benzoldispersion weist eine Silberteilenkonzentration von 0,627 mMol Ag/Liter auf. Eine Aliquotmenge der Benzoldispersion von Silberteilen wird zur Herstellung einer festen Testprobe auf einem Kohlenstofffilm getrocknet. Die feste Testprobe wird durch ein Elektronenmikroskop vom Transmissionstyp betrachtet. Es wird festgestellt, daß der Dispersionszustand der Silberteilen gut ist und der durchschnittliche Durchmesser der Silberteilen 6,6 nm beträgt, wobei der Variationskoeffizient einen Wert von 65,7% hat. Die Silberteilchendispersion ist stabil und zeigt auch nach einer Lagerung von mindestens 3 Monaten bei Raumtemperatur keine Veränderung des Dispersionszustands.

#### Beispiel 43

25 ml der in Beispiel 39 erhaltenen wäßrigen Dispersion von Silberteilen, in der die Dispersion der Teilchen durch das Poly-(N-vinyl-2-pyrrolidon) stabilisiert ist, und 0,025 g Trimethylstearylammmoniumchlorid ( $[\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{Cl}$ , Reagenzienqualität, hergestellt und vertrieben von der Firma Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd., Japan) als oberflächenaktives Mittel werden nacheinander zu 25 ml Chloroform gegeben und 4 Stunden gerührt. Vor der Zugabe des Trimethylstearylammmoniumchlorids ist das Gemisch heterogen, wobei große Tropfen festgestellt werden. Nach der Zugabe des Trimethylstearylammmoniumchlorids erfolgt eine Emulgierung unter Bildung eines homogenen Gemisches. Sodann werden 2,5 g Natriumchlorid unter Rühren zugesetzt.

Der Rührvorgang wird abgebrochen. Man läßt das Gemisch 3 Stunden ruhig stehen. Das Gemisch trennt sich in eine obere Schicht aus einer farblosen, durchsichtigen, wäßrigen Phase und eine untere Schicht aus einer gelben Chloroformphase mit darin gleichmäßig dispergierten Silberteilen. In einer Grenzphase zwischen der wäßrigen Phase und der Chloroformphase werden gelb gefärbte Aggregate des oberflächenaktiven Mittels festgestellt. Diese flüssigen Phasen werden in einen Scheidetrichter gegeben. Die Chloroformphase mit darin dispergierten Silberteilen wird abgetrennt. Die auf diese Weise abgetrennte Chloroformdispersion weist eine Silberteilenkonzentration von 0,627 mMol Ag/Liter auf. Eine Aliquotmenge der Chloroformdispersion von Silberteilen wird zur Herstellung einer festen Testprobe auf einem Kohlenstofffilm getrocknet. Die feste Testprobe wird durch ein Elektronenmikroskop vom Transmissionstyp betrachtet. Es wird festgestellt, daß

der Dispersionszustand der Silberteilchen gut ist und der durchschnittliche Durchmesser der Silberteilchen 5,7 nm beträgt, wobei der Variationskoeffizient einen Wert von 64,3% hat. Die Silberteilchendisersion ist stabil und zeigt auch nach einer Lagerung von mindestens 3 Monaten bei Raumtemperatur keine Veränderung des Dispersionszustands.

#### Beispiel 44

77,9 mg (0,31 mMol) Kupfersulfat-pentahydrat ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , Reagenzienqualität, hergestellt und vertrieben von der Firma Kanto Kasei Kogyo Co., Ltd., Japan) und 34,8 mg (0,31 mMol, angegeben als Molmenge der Monomereinheiten (Molverhältnis zu Kupferatomen von 1) Poly-(N-vinyl-2-pyrrolidon) (durchschnittliches Molekulargewicht 10 000, hergestellt und vertrieben von der Firma Kanto Kasei Kogyo Co., Ltd., Japan) werden in 50 ml Wasser gelöst. Eine wäßrige Lösung von 77,4 mg (0,31 mMol) Natriumthiosulfat (Reagenzienqualität, hergestellt und vertrieben von der Firma Kanto Kasei Kogyo Co., Ltd., Japan) wird zu der vorstehend erhaltenen Lösung gegeben und 30 Minuten bei 60°C unter Rückfluß erwärmt. Man erhält 100 ml einer braunen, gleichmäßigen, wäßrigen Dispersion von Kupfersulfidteilchen mit einer Konzentration von 3,1 mMol CuS/Liter, in der die Dispersion durch Poly-(M-vinyl-2-pyrrolidon) stabilisiert ist. Eine Aliquotmenge der wäßrigen Dispersion von Kupfersulfidteilchen wird zur Herstellung einer festen Testprobe auf einem Kohlenstofffilm getrocknet. Die feste Testprobe wird durch ein Elektronenmikroskop vom Transmissionstyp betrachtet. Es wird festgestellt, daß der Dispersionszustand der Kupfersulfidteilchen gut ist und die Kupfersulfidteilchen aus primären Teilchen und aus sekundären Teilchen, die aus primären Teilchen zusammengesetzt sind, bestehen. Der durchschnittliche Durchmesser der primären Teilchen beträgt 14,5 nm, wobei der Variationskoeffizient einen Wert von 13,3% hat. Der durchschnittliche Durchmesser der sekundären Teilchen beträgt 77,6 nm, wobei der Variationskoeffizient einen Wert von 17,3% hat. Die wäßrige Dispersion von Kupfersulfidteilchen ist stabil und zeigt auch nach einer Lagerung von mindestens 3 Monaten bei Raumtemperatur in einer Stickstoffatmosphäre keine Veränderung des Dispersionszustands.

25 ml der vorstehend erhaltenen wäßrigen Dispersion von Kupfersulfidteilchen und 0,025 g Natriumdodecylbenzolsulfonat ( $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ , Reagenzienqualität, hergestellt und vertrieben von der Firma Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd., Japan) als oberflächenaktives Mittel werden nacheinander zu 25 ml Chloroform gegeben. Das erhaltene Gemisch wird 4 Stunden gerührt. Vor der Zugabe des Natriumdodecylbenzolsulfonats zum Gemisch aus Chloroform und der wäßrigen Kupfersulfiddispersion werden im Gemisch große Tropfen festgestellt. Auch nach einem Rührvorgang bleibt das Gemisch heterogen. Jedoch wird das Gemisch nach Zugabe von Natriumdodecylbenzolsulfonat emulgiert und homogen. Anschließend wird eine Lösung von 0,35 g Magnesiumchlorid in 3 ml Wasser unter Rühren zuge-

Nach dem Rühren läßt man das Gemisch 3 Stunden ruhig stehen. Das Gemisch trennt sich in eine obere Schicht aus einer farblosen, durchsichtigen, wäßrigen Phase und eine untere Schicht aus einer braunen Chloroformphase mit darin gleichmäßig dispergierten Kupfersulfidteilchen. In einer Grenzphase zwisch n der

wäßrigen Phase und der Chloroformphase werden braun gefärbte Aggregate des oberflächenaktiven Mittels festgestellt. Diese flüssigen Phasen werden in einen Scheidetrichter gegeben. Die untere Chloroformphase mit darin dispergierten Kupfersulfidteilchen wird abgetrennt. Die auf diese Weise abgetrennte Chloroformdispersion weist eine Kupfersulfidteilchenkonzentration von 2,9 mMol CuS/Liter auf. Eine Aliquotmenge der Chloroformdispersion der Kupfersulfidteilchen wird zur Herstellung einer festen Testprobe auf einem Kohlenstofffilm getrocknet. Die feste Testprobe wird durch ein Elektronenmikroskop vom Transmissionstyp betrachtet. Es wird festgestellt, daß der Dispersionszustand der Kupfersulfidteilchen gut ist. Der durchschnittliche Durchmesser der primären Kupfersulfidteilchen beträgt 14,6 nm, wobei der Variationskoeffizient einen Wert von 11,4% hat. Der durchschnittliche Durchmesser der sekundären Kupfersulfidteilchen beträgt 75,3 nm, wobei der Variationskoeffizient einen Wert von 15,4% hat. Die wäßrige Dispersion der Kupfersulfidteilchen ist stabil und zeigt auch nach einer Lagerung von mindestens 3 Monaten bei Raumtemperatur keine Veränderung des Dispersionszustands.

#### Beispiel 45

62,42 mg (0,25 mMol) Kupfersulfat-pentahydrat ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , Reagenzienqualität, hergestellt und vertrieben von der Firma Kanto Kasei Kogyo Co., Ltd., Japan) und 1,11 g (10 mMol, angegeben als Molmenge an Monomereinheiten, Molverhältnis zu den Kupferatomen von 40) Poly-(N-vinyl-2-pyrrolidon) (durchschnittliches Molekulargewicht 10 000, hergestellt und vertrieben von der Firma Kanto Kasei Kogyo Co., Ltd., Japan) werden in 45 ml destilliertem Wasser gelöst. Die erhaltene Lösung wird in einem 50 ml fassenden Kolben, der mit einem Rückflußkühler ausgerüstet ist, auf 80°C unter Rückfluß erwärmt und sodann auf 25°C gekühlt. Anschließend wird eine Lösung von 18,92 mg (0,5 mMol) Natriumborhydrid ( $\text{NaBH}_4$ , hergestellt und vertrieben von der Firma Nacalai Tesque, Japan) in 5 ml destilliertem Wasser zugeetzt, wodurch man eine schwarze, gleichmäßige, wäßrige Dispersion von Kupferteilchen mit einer Konzentration von 5,0 mMol Cu/Liter erhält, in der der Dispersionszustand durch Poly-(N-vinyl-2pyrrolidon) stabilisiert ist. Eine Aliquotmenge der wäßrigen Dispersion von Kupferteilchen wird zur Herstellung einer festen Testprobe auf einem Kohlenstofffilm getrocknet. Die feste Testprobe wird durch ein Elektronenmikroskop vom Transmissionstyp betrachtet. Es wird festgestellt, daß der Dispersionszustand der Kupferteilchen gut ist und der durchschnittliche Durchmesser der Kupferteilchen 5,4 nm beträgt, wobei der Variationskoeffizient einen Wert von 43,5% hat. Die wäßrige Dispersion von Kupferteilchen ist stabil und zeigt auch nach einer Lagerung von mindestens 3 Monaten bei Raumtemperatur in einer Stickstoffatmosphäre keine Veränderung des Dispersionszustands.

25 ml der vorstehend erhaltenen wäßrigen Dispersion von Kupferteilchen und 0,025 g Trimethylstearylammiumchlorid ( $[\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{Cl}$ , Reagenzienqualität, hergestellt und vertrieben von der Firma Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd., Japan, als oberflächenaktives Mittel werden nacheinander zu 25 ml Chloroform gegeben. Das erhaltene Gemisch wird 4 Stunden gerührt. Vor der Zugabe des Trimethylstearylammiumchlorids zu dem Gemisch aus Chloroform und der wäßrigen Kupferdispersion werden im Gemisch große Tropfen festgestellt.

Auch nach dem Rühren ist das Gemisch heterogen. Nach Zugabe von Trimethylstearylammoniumchlorid wird das Gemisch emulgiert und homogen. Anschließend wird eine Lösung von 0,35 g Magnesiumchlorid in 3 ml Wasser unter Rühren zugesetzt.

Nach Abbruch des Rührvorgangs läßt man das Gemisch 3 Stunden ruhig stehen. Das Gemisch trennt sich in eine obere Schicht aus einer farblosen, durchsichtigen, wäßrigen Phase und eine untere Schicht aus einer schwarzen, gleichmäßigen Chloroformphase mit darin dispergierten Kupferteilchen. In einer Grenzphase zwischen der wäßrigen Phase und der Chloroformphase werden schwarz gefärbte Aggregate des oberflächenaktiven Mittels festgestellt. Diese flüssigen Phasen werden in einen Scheidetrichter gegeben. Die untere Chloroformphase mit darin dispergierten Kupferteilchen wird abgetrennt. Die auf diese Weise abgetrennte Chloroformdispersion weist eine Kupferteilchenkonzentration von 4,75 mMol Cu/Liter auf. Eine Aliquotmenge der Chloroformdispersion von Kupferteilchen wird zur Herstellung einer festen Testprobe auf einem Kohlenstofffilm getrocknet. Die feste Testprobe wird durch ein Elektronenmikroskop vom Transmissionstyp betrachtet. Es wird festgestellt, daß der Dispersionszustand der Kupferteilchen gut ist und der durchschnittliche Durchmesser der Kupferteilchen 8,8 nm beträgt, wobei der Variationskoeffizient einen Wert von 25,9% hat. Die wäßrige Dispersion von Kupferteilchen ist stabil und zeigt auch nach einer Lagerung von mindestens 3 Monaten bei Raumtemperatur keine Veränderung des Dispersionszustands.

#### Beispiel 46

Das Verfahren zur Herstellung einer nicht-wäßrigen Dispersion von Beispiel 45 wird im wesentlichen wiederholt, mit der Abänderung, daß 25 ml Benzol anstelle von Chloroform verwendet werden. Vor der Zugabe des Trimethylstearylammoniumchlorids ist das Gemisch heterogen, wobei große Tropfen festgestellt werden. Nach Zugabe des Trimethylstearylammoniumchlorids erfolgt eine Emulgierung, wobei das Gemisch homogen wird. Anschließend wird eine Lösung von 0,35 g Magnesiumchlorid in 3 ml Wasser zugesetzt. Nach 4-stündigem Rühren läßt man das Gemisch 3 Stunden ruhig stehen. Das Gemisch trennt sich in eine untere Schicht aus einer farblosen, durchsichtigen, wäßrigen Phase und eine obere Schicht aus einer schwarzen Benzolphase mit darin gleichmäßig dispergierten Kupferteilchen. In einer Grenzphase zwischen der wäßrigen Phase und der Benzolphase werden schwarz gefärbte Aggregate des oberflächenaktiven Mittels festgestellt. Diese flüssigen Phasen werden in einen Scheidetrichter gegeben. Die obere Benzolphase mit darin dispergierten Kupferteilchen wird abgetrennt. Die auf diese Weise abgetrennte Benzoldispersion mit einer Kupferteilchenkonzentration von 4,75 mMol Cu/Liter wird abgetrennt. Eine Aliquotmenge der Benzoldispersion von Kupferteilchen wird zur Herstellung einer festen Testprobe auf einem Kohlenstofffilm getrocknet. Die feste Testprobe wird durch ein Elektronenmikroskop vom Transmissionstyp betrachtet. Es wird festgestellt, daß der Dispersionszustand der Kupferteilchen gut ist und der durchschnittliche Durchmesser der Kupferteilchen 4,8 nm beträgt, wobei der Variationskoeffizient einen Wert von 57,8% hat. Die Kupferteilchendispersion ist stabil und zeigt auch nach einer Lagerung von mindestens 3 Monaten bei Raumtemperatur keine Veränderung des Dispersionszustands.

sionszustands.

#### Beispiel 47

Das Verfahren zur Herstellung einer nicht-wäßrigen Dispersion von Beispiel 46 wird im wesentlichen wiederholt, mit der Abänderung, daß Natriumoleat anstelle von Trimethylstearylammoniumchlorid verwendet wird. Vor der Zugabe des Natriumoleats ist das Gemisch heterogen, wobei große Tropfen festgestellt werden. Nach der Zugabe des Natriumoleats wird das Gemisch homogen. Anschließend wird eine Lösung von 0,35 g Magnesiumchlorid in 3 ml Wasser zugesetzt. Nach 4-stündigem Rühren läßt man das Gemisch 3 Stunden ruhig stehen. Das Gemisch trennt sich in eine untere Schicht aus einer farblosen, durchsichtigen, wäßrigen Phase und eine obere Schicht aus einer schwarzen Benzolphase mit darin gleichmäßig dispergierten Kupferteilchen. In einer Grenzphase zwischen der wäßrigen Phase und der Benzolphase werden schwarz gefärbte Aggregate des oberflächenaktiven Mittels festgestellt. Diese flüssigen Phasen werden in einen Scheidetrichter gegeben. Die obere Benzolphase mit darin dispergierten Kupferteilchen wird abgetrennt. Die auf diese Weise abgetrennte Benzoldispersion weist eine Kupferteilchenkonzentration von 4,75 mMol Cu/Liter auf. Eine Aliquotmenge der Benzoldispersion von Kupferteilchen wird zur Herstellung einer festen Testprobe auf einem Kohlenstofffilm getrocknet. Die feste Testprobe wird durch ein Elektronenmikroskop vom Transmissionstyp betrachtet. Es wird festgestellt, daß der Dispersionszustand der Kupferteilchen gut ist und der durchschnittliche Durchmesser der Kupferteilchen 6,6 nm beträgt, wobei der Variationskoeffizient einen Wert von 33,9% hat. Die Kupferteilchendispersion ist stabil und zeigt auch nach einer Lagerung von mindestens 3 Monaten bei Raumtemperatur keine Veränderung des Dispersionszustands.

#### Beispiel 48

50 ml der gemäß Beispiel 1 erhaltenen wäßrigen Dispersion von Goldteilchen und 0,0325 g Natriumoleat ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COONa}$ , Reagenzienqualität, hergestellt und vertrieben von der Firma Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd., Japan) werden nacheinander zu 25 ml Cyclohexan gegeben und 4 Stunden gerührt. Vor der Zugabe des Natriumoleats ist das Gemisch heterogen, wobei große Tropfen festgestellt werden. Nach der Zugabe des Natriumoleats erfolgt eine Emulgierung unter Bildung eines homogenen Gemisches. Anschließend werden 5,0 g Natriumchlorid unter Rühren zugesetzt.

Der Rührvorgang wird abgebrochen. Sodann läßt man das Gemisch 3 Stunden ruhig stehen. Das Gemisch trennt sich in eine untere Schicht aus einer farblosen, durchsichtigen, wäßrigen Phase und eine obere Schicht aus einer roten Cyclohexanphase mit darin gleichmäßig dispergierten Goldteilchen. In einer Grenzphase zwischen der wäßrigen Phase und der Cyclohexanphase werden rot gefärbte Aggregate des oberflächenaktiven Mittels festgestellt. Diese flüssigen Phasen werden in einen Scheidetrichter gegeben. Die obere Cyclohexanphase mit darin dispergierten Goldteilchen wird abgetrennt. Die auf diese Weise abgetrennte Cyclohexandispersion weist eine Goldteilchenkonzentration von 0,547 mMol Au/Liter auf. Das heißt, man erhält eine Cyclohexandispersion, deren Goldteilchenkonzentration das 1,90-fache des Wertes (0,288 mMol Au/Liter) der verwendeten wäßrigen Dispersion von Goldteilchen be-

trägt. Die Goldteilchendisersion ist stabil und zeigt auch nach einer Lagerung von mindestens 3 Monaten bei Raumtemperatur keine Veränderung des Dispersionszustands.

## Beispiel 49

75 ml der in Beispiel 1 erhaltenen wäßrigen Dispersion von Goldteilchen und 0,05 g Natriumoleat ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COONa}$ , Reagenzienqualität, hergestellt und vertrieben von der Firma Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd., Japan) werden nacheinander zu 25 ml Cyclohexan gegeben und 4 Stunden gerührt. Vor der Zugabe des Natriumoleats ist das Gemisch heterogen, wobei große Tropfen festgestellt werden. Nach der Zugabe des Natriumoleats erfolgt eine Emulgierung unter Bildung eines homogenen Gemisches. Anschließend werden 7,5 Natriumchlorid unter Rühren zugesetzt.

Der Rührvorgang wird abgebrochen. Sodann läßt man das Gemisch 3 Stunden ruhig stehen. Das Gemisch trennt sich in eine untere Schicht aus einer farblosen, durchsichtigen, wäßrigen Phase und eine obere Schicht aus einer roten Cyclohexanphase mit darin gleichmäßig dispergierten Goldteilchen. In einer Grenzphase zwischen der wäßrigen Phase und der Cyclohexanphase werden rot gefärbte Aggregate des oberflächenaktiven Mittels festgestellt. Diese flüssigen Phasen werden in einen Scheidetrichter gegeben. Die obere Cyclohexanphase mit darin dispergierten Goldteilchen wird abgetrennt. Die auf diese Weise abgetrennte Cyclohexandispersion weist eine Goldteilchenkonzentration von 0,821 mMol Au/Liter auf. Das heißt, es wird eine Cyclohexandispersion erhalten, deren Goldteilchenkonzentration das 2,85-fache des Wertes (0,288 mMol Au/Liter) der verwendeten wäßrigen Dispersion von Goldteilchen hat. Die Goldteilchendisersion ist stabil und zeigt auch nach einer Lagerung von mindestens 3 Monaten bei Raumtemperatur keine Veränderung des Dispersionszustands.

## Beispiel 50

100 ml der in Beispiel 1 erhaltenen wäßrigen Dispersion von Goldteilchen und 0,0625 g Natriumoleat ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COONa}$ , Reagenzienqualität, hergestellt und vertrieben von der Firma Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd., Japan) werden nacheinander zu 25 ml Cyclohexan gegeben und 4 Stunden gerührt. Vor der Zugabe des Natriumoleats ist das Gemisch heterogen, wobei große Tropfen festgestellt werden. Nach der Zugabe des Natriumoleats erfolgt eine Emulgierung unter Bildung eines homogenen Gemisches. Sodann werden 10 g Natriumchlorid unter Rühren zugesetzt.

Der Rührvorgang wird abgebrochen. Sodann läßt man das Gemisch 3 Stunden ruhig stehen. Das Gemisch trennt sich in eine untere Schicht aus einer farblosen, durchsichtigen, wäßrigen Phase und eine obere Schicht aus einer roten Cyclohexanphase mit darin gleichmäßig dispergierten Goldteilchen. In einer Grenzphase zwischen der wäßrigen Phase und der Cyclohexanphase werden rot gefärbte Aggregate des oberflächenaktiven Mittels festgestellt. Diese flüssigen Phasen werden in einen Scheidetrichter gegeben. Die obere Cyclohexanphase mit darin dispergierten Goldteilchen wird abgetrennt. Die auf diese Weise abgetrennte Cyclohexandispersion weist eine Goldteilchenkonzentration von 1,094 mMol Au/Liter auf. Das heißt, es wird eine Cyclohexandispersion erhalten, deren Goldteilchenkonzentration

das 3,80-fache des Wertes (0,288 mMol Au/Liter) der verwendeten wäßrigen Dispersion von Goldteilchen aufweist. Die Goldteilchendisersion ist stabil und zeigt auch nach einer Lagerung von mindestens 3 Monaten bei Raumtemperatur keine Veränderung des Dispersionszustands.

## Beispiel 51

25 ml Chloroform werden nacheinander mit 25 ml der gemäß Beispiel 6 erhaltenen wäßrigen Dispersion von Goldteilchen und 0,025 g Trimethylstearylammiumchlorid ( $[\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{Cl}$ , Reagenzienqualität, hergestellt und vertrieben von der Firma Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd., Japan) als oberflächenaktivem Mittel versetzt. Das erhaltene Gemisch wird 4 Stunden gerührt. Vor der Zugabe des Trimethylstearylammiumchlorids ist das Gemisch heterogen, wobei große Tropfen festgestellt werden. Nach der Zugabe des Trimethylstearylammiumchlorids erfolgt eine Emulgierung unter Bildung eines homogenen Gemisches. Sodann werden 1,12 g Natriumchlorid zugesetzt und eingerührt.

Nach dem Rührvorgang läßt man das Gemisch 3 Stunden ruhig stehen. Das Gemisch trennt sich in eine obere Schicht aus einer farblosen, durchsichtigen, wäßrigen Phase und eine untere Schicht aus einer roten Chloroformphase mit darin gleichmäßig dispergierten Goldteilchen. In einer Grenzphase zwischen der wäßrigen Phase und der Chloroformphase werden rot gefärbte Aggregate des oberflächenaktiven Mittels festgestellt. Diese flüssigen Phasen werden in einen Scheidetrichter gegeben. Nur die Chloroformphase mit darin dispergierten Goldteilchen wird abgetrennt. Die auf diese Weise abgetrennte Golddispersion weist eine Goldteilchenkonzentration von 0,274 mMol Au/Liter auf. Eine Aliquotmenge der Chloroformdispersion von Goldteilchen wird zur Herstellung einer festen Testprobe auf einem Kohlenstofffilm getrocknet. Die feste Testprobe wird durch ein Elektronenmikroskop vom Transmissionstyp betrachtet. Es wird festgestellt, daß der Dispersionszustand der Goldteilchen gut ist und der durchschnittliche Durchmesser der Goldteilchen 13,5 nm beträgt, wobei der Variationskoeffizient einen Wert von 26,3% hat. Die Goldteilchendisersion ist stabil und zeigt auch nach einer Lagerung von mindestens 6 Monaten bei Raumtemperatur keine Veränderung des Dispersionszustands.

## Beispiel 52

25 ml Chloroform werden nacheinander mit 25 ml der gemäß Beispiel 6 erhaltenen wäßrigen Dispersion von Goldteilchen und 0,025 g Trimethylstearylammiumchlorid ( $[\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{Cl}$ , Reagenzienqualität, hergestellt und vertrieben von der Firma Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd., Japan) als oberflächenaktivem Mittel versetzt. Das erhaltene Gemisch wird 4 Stunden gerührt. Vor der Zugabe des Trimethylstearylammiumchlorids ist das Gemisch heterogen, wobei große Tropfen festgestellt werden. Nach der Zugabe des Trimethylstearylammiumchlorids erfolgt eine Emulgierung unter Bildung eines homogenen Gemisches. Sodann werden 1,12 g Natriumchlorid in 3 ml destilliertem Wasser zugesetzt und eingerührt.

Nach dem Rühren läßt man das Gemisch 3 Stunden ruhig stehen. Das Gemisch trennt sich in eine obere Schicht aus einer farblosen, durchsichtigen, wäßrigen Phase und eine untere Schicht aus einer roten Chloro-

formphase mit darin gleichmäßig dispergierten Goldteilchen. In einer Grenzphase zwischen der wäßrigen Phase und der Chloroformphase werden rot gefärbte Aggregate des oberflächenaktiven Mittels festgestellt. Diese flüssigen Phasen werden in einen Scheidetrichter gegeben. Nur die untere Chloroformphase mit darin dispergierten Goldteilchen wird abgetrennt. Die auf diese Weise abgetrennte Chloroformdispersion weist eine Goldteilchenkonzentration von 0,274 mMol Au/Liter auf. Eine Aliquotmenge der Chloroformdispersion von Goldteilchen wird zur Herstellung einer festen Testprobe auf einem Kohlenstofffilm getrocknet. Die feste Testprobe wird durch ein Elektronenmikroskop vom Transmissionstyp betrachtet. Es wird festgestellt, daß der Dispersionszustand der Goldteilchen gut ist und der durchschnittliche Durchmesser der Goldteilchen 15,1 nm beträgt, wobei der Variationskoeffizient einen Wert von 9,51% hat. Die Goldteilchendispersion ist stabil und zeigt auch nach einer Lagerung von mindestens 4 Monaten bei Raumtemperatur keine Veränderung des Dispersionszustands.

#### Beispiel 53

25 ml Chloroform werden nacheinander mit 25 ml der gemäß Beispiel 6 erhaltenen wäßrigen Dispersion von Goldteilchen und 0,025 g Trimethylstearylammoniumchlorid  $[(C_{18}H_{37}N(CH_3)_3)Cl]$ , Reagenzienqualität, hergestellt und vertrieben von der Firma Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd., Japan) als oberflächenaktivem Mittel versetzt. Das erhaltene Gemisch wird 4 Stunden gerührt. Vor der Zugabe des Trimethylstearylammoniumchlorids ist das Gemisch heterogen, wobei große Tropfen festgestellt werden. Nach der Zugabe des Trimethylstearylammoniumchlorids erfolgt eine Emulgierung unter Bildung eines homogenen Gemisches. Sodann werden 0,35 g Magnesiumchlorid zugesetzt und eingerührt.

Nach Abbruch des Rührvorgangs läßt man das Gemisch 3 Stunden ruhig stehen. Das Gemisch trennt sich in eine obere Schicht aus einer farblosen, durchsichtigen wäßrigen Phase und eine untere Schicht aus einer roten Chloroformphase mit darin gleichmäßig dispergierten Goldteilchen. Diese flüssigen Phasen werden in einen Scheidetrichter gegeben. Nur die Chloroformphase mit darin dispergierten Goldteilchen wird abgetrennt. Die auf diese Weise abgetrennte Chloroformdispersion weist eine Goldteilchenkonzentration von 0,274 mMol Au/Liter auf. Eine Aliquotmenge der Chloroformdispersion von Goldteilchen wird zur Herstellung einer festen Testprobe auf einem Kohlenstofffilm getrocknet. Die feste Testprobe wird durch ein Elektronenmikroskop vom Transmissionstyp betrachtet. Es wird festgestellt, daß der Dispersionszustand der Goldteilchen gut ist und der durchschnittliche Durchmesser der Goldteilchen 15,2 nm beträgt, wobei der Variationskoeffizient einen Wert von 28,6% hat. Die Goldteilchendispersion ist stabil und zeigt auch nach einer Lagerung von mindestens 6 Monaten bei Raumtemperatur keine Veränderung des Dispersionszustands.

#### Beispiel 54

25 ml Chloroform werden nacheinander mit 25 ml der gemäß Beispiel 6 erhaltenen wäßrigen Dispersion von Goldteilchen und 0,025 g Trimethylstearylammoniumchlorid  $[(C_{18}H_{37}N(CH_3)_3)Cl]$ , Reagenzienqualität, hergestellt und vertrieben von der Firma Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd., Japan) als oberflächenaktivem Mittel versetzt.

Das erhaltene Gemisch wird 4 Stunden gerührt. Vor der Zugabe des Trimethylstearylammoniumchlorids ist das Gemisch heterogen, wobei große Tropfen festgestellt werden. Nach der Zugabe des Trimethylstearylammoniumchlorids erfolgt eine Emulgierung unter Bildung eines homogenen Gemisches. Sodann wird eine Lösung von 0,35 g Magnesiumchlorid in 3 ml Wasser zugesetzt und eingerührt.

Nach Abbruch des Rührvorgangs läßt man das Gemisch 3 Stunden ruhig stehen. Das Gemisch trennt sich in eine obere Schicht aus einer farblosen, durchsichtigen, wäßrigen Phase und eine untere Schicht aus einer roten Chloroformphase mit darin gleichmäßig dispergierten Goldteilchen. Diese flüssigen Phasen werden in einen Scheidetrichter gegeben. Nur die untere Chloroformphase mit darin dispergierten Goldteilchen wird abgetrennt. Die auf diese Weise abgetrennte Chloroformdispersion weist eine Goldteilchenkonzentration von 0,274 mMol Au/Liter auf. Eine Aliquotmenge der Chloroformdispersion von Goldteilchen wird zur Herstellung einer festen Testprobe auf einem Kohlenstofffilm getrocknet. Die feste Testprobe wird durch ein Elektronenmikroskop vom Transmissionstyp betrachtet. Es wird festgestellt, daß der Dispersionszustand der Goldteilchen gut ist und der durchschnittliche Durchmesser der Goldteilchen 3,2 nm beträgt, wobei der Variationskoeffizient einen Wert von 118,2% hat. Die Goldteilchendispersion ist stabil und zeigt auch nach einer Lagerung von mindestens 4 Monaten bei Raumtemperatur keine Veränderung des Dispersionszustands.

#### Beispiel 55

25 ml Tetrachlormethan werden nacheinander mit 25 ml der gemäß Beispiel 6 erhaltenen wäßrigen Dispersion von Goldteilchen und 0,025 g Natriumoleat  $(CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COONa)$ , Reagenzienqualität, hergestellt und vertrieben von der Firma Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd., Japan) als oberflächenaktivem Mittel versetzt. Das erhaltene Gemisch wird 4 Stunden gerührt. Vor der Zugabe des Natriumoleats ist das Gemisch heterogen, wobei große Tropfen festgestellt werden. Nach der Zugabe des Natriumoleats erfolgt eine Emulgierung unter Bildung eines homogenen Gemisches. Sodann werden 1,12 g Natriumchlorid zugesetzt und eingerührt.

Nach Abbruch des Rührvorgangs läßt man das Gemisch 3 Stunden ruhig stehen. Das Gemisch trennt sich in eine obere Schicht aus einer farblosen, durchsichtigen, wäßrigen Phase und eine untere Schicht aus einer purpurfarbenen Tetrachlorkohlenstoffdispersion mit darin gleichmäßig dispergierten Goldteilchen. In einer Grenzphase zwischen der wäßrigen Phase und der Tetrachlorkohlenstoffphase werden purpurfarbene Aggregate des oberflächenaktiven Mittels festgestellt. Diese flüssigen Phasen werden in einen Scheidetrichter gegeben. Nur die Tetrachlorkohlenstoffphase mit darin dispergierten Goldteilchen wird abgetrennt. Die auf diese Weise abgetrennte Tetrachlorkohlenstoffdispersion weist eine Goldteilchenkonzentration von 0,274 mMol Au/Liter auf. Eine Aliquotmenge der Tetrachlorkohlenstoffdispersion von Goldteilchen wird zur Herstellung einer festen Testprobe auf einem Kohlenstofffilm getrocknet. Die feste Testprobe wird durch ein Elektronenmikroskop vom Transmissionstyp betrachtet. Es wird festgestellt, daß der Dispersionszustand der Goldteilchen gut ist und der durchschnittliche Durchmesser der Goldteilchen 16,5 nm beträgt, wobei der Variations-



koeffizient einen Wert von 64,5% hat. Die Goldteilchendispersion ist stabil und zeigt auch nach einer Lagerung von mindestens 2 Monaten bei Raumtemperatur keine Veränderung des Dispersionszustands.

#### Beispiel 56

25 ml Tetrachlorkohlenstoff werden nacheinander mit 25 ml der gemäß Beispiel 6 erhaltenen wäßrigen Dispersion von Goldteilchen und 0,025 g Natriumoleat ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COONa}$ , Reagenzienqualität, hergestellt und vertrieben von der Firma Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd., Japan) als oberflächenaktivem Mittel versetzt. Das erhaltene Gemisch wird 4 Stunden gerührt. Vor der Zugabe des Natriumoleats ist das Gemisch heterogen, wobei große Tropfen festgestellt werden. Nach der Zugabe des Natriumoleats erfolgt eine Emulgierung unter Bildung eines homogenen Gemisches. Sodann wird eine Lösung von 1,12 g Natriumchlorid in 3 ml Wasser zugesetzt und eingerührt.

Nach Abbruch des Rührvorgangs läßt man das Gemisch 3 Stunden ruhig stehen. Das Gemisch trennt sich in eine obere Schicht aus einer farblosen, durchsichtigen, wäßrigen Phase und eine untere Schicht aus einer purpurfarbenen Tetrachlorkohlenstoffphase mit darin gleichmäßig dispergierten Goldteilchen. In einer Grenzphase zwischen der wäßrigen Phase und der Tetrachlorkohlenstoffphase werden purpurfarbene Aggregate des oberflächenaktiven Mittels festgestellt. Diese flüssigen Phasen werden in einen Scheidetrichter gegeben. Nur die Tetrachlorkohlenstoffphase mit darin dispergierten Goldteilchen wird abgetrennt. Die auf diese Weise abgetrennte Tetrachlorkohlenstoffphase weist eine Goldteilchenkonzentration von 0,274 mMol Au/Liter auf. Eine Aliquotmenge der Tetrachlorkohlenstoffdispersion von Goldteilchen wird zur Herstellung einer festen Testprobe auf einem Kohlenstofffilm getrocknet. Die feste Testprobe wird durch ein Elektronenmikroskop vom Transmissionstyp betrachtet. Es wird festgestellt, daß der Dispersionszustand der Goldteilchen gut ist und der durchschnittliche Durchmesser der Goldteilchen 19,2 nm beträgt, wobei der Variationskoeffizient einen Wert von 39,4% hat. Die Goldteilchendispersion ist stabil und zeigt auch nach einer Lagerung von mindestens 2 Monaten bei Raumtemperatur keine Veränderung des Dispersionszustands.

#### Beispiel 57

25 ml Tetrachlormethan werden nacheinander mit 25 ml der gemäß Beispiel 6 erhaltenen wäßrigen Dispersion von Goldteilchen und 0,025 g Natriumoleat ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COONa}$ , Reagenzienqualität, hergestellt und vertrieben von der Firma Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd., Japan) als oberflächenaktivem Mittel versetzt. Das erhaltene Gemisch wird 4 Stunden gerührt. Vor der Zugabe des Natriumoleats ist das Gemisch heterogen, wobei große Tropfen festgestellt werden. Nach der Zugabe des Natriumoleats erfolgt eine Emulgierung unter Bildung eines homogenen Gemisches. Sodann werden 0,35 g Magnesiumchlorid zugesetzt und eingerührt.

Nach Abbruch des Rührvorgangs läßt man das Gemisch 3 Stunden ruhig stehen. Es erfolgt eine Trennung in eine obere Schicht aus einer farblosen, durchsichtigen, wäßrigen Phase und eine untere Schicht aus einer purpurfarbenen Tetrachlorkohlenstoffdispersion mit darin gleichmäßig dispergierten Goldteilchen. In einer

Grenzphase zwischen der wäßrigen Phase und der Tetrachlorkohlenstoffphase werden purpurfarbene Aggregate des oberflächenaktiven Mittels festgestellt. Diese flüssigen Phasen werden in einen Scheidetrichter gegeben. Nur die Tetrachlorkohlenstoffphase mit darin dispergierten Goldteilchen wird abgetrennt. Die auf diese Weise abgetrennte Tetrachlorkohlenstoffphase weist eine Goldteilchenkonzentration von 0,274 mMol Au/Liter auf. Eine Aliquotmenge der Tetrachlorkohlenstoffdispersion von Goldteilchen wird zur Herstellung einer festen Testprobe auf einem Kohlenstofffilm getrocknet. Die feste Testprobe wird durch ein Elektronenmikroskop vom Transmissionstyp betrachtet. Es wird festgestellt, daß der Dispersionszustand der Goldteilchen gut ist und der durchschnittliche Durchmesser der Goldteilchen 14,3 nm beträgt, wobei der Variationskoeffizient einen Wert von 27,0% hat. Die Goldteilchendispersion ist stabil und zeigt auch nach einer Lagerung von mindestens 2 Monaten bei Raumtemperatur keine Veränderung des Dispersionszustands.

#### Beispiel 58

25 ml Tetrachlorkohlenstoff werden nacheinander mit 25 ml der gemäß Beispiel 6 erhaltenen wäßrigen Dispersion von Goldteilchen und 0,025 g Natriumoleat ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COONa}$ , Reagenzienqualität, hergestellt und vertrieben von der Firma Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd., Japan) als oberflächenaktivem Mittel versetzt. Das erhaltene Gemisch wird 4 Stunden gerührt. Vor der Zugabe des Natriumoleats ist das Gemisch heterogen, wobei große Tropfen festgestellt werden. Nach der Zugabe des Natriumoleats erfolgt eine Emulgierung unter Bildung eines homogenen Gemisches. Sodann wird eine Lösung von 0,35 g Magnesiumchlorid in 3 ml Wasser zugesetzt und eingerührt.

Nach Abbruch des Rührvorgangs läßt man das Gemisch 3 Stunden ruhig stehen. Es erfolgt eine Trennung in eine obere Schicht aus einer farblosen, durchsichtigen, wäßrigen Phase und eine untere Schicht aus einer purpurfarbenen Tetrachlorkohlenstoffphase mit darin gleichmäßig dispergierten Goldteilchen. In einer Grenzphase zwischen der wäßrigen Phase und der Tetrachlorkohlenstoffphase werden purpurfarbene Aggregate des oberflächenaktiven Mittels festgestellt. Diese flüssigen Phasen werden in einen Scheidetrichter gegeben. Nur die Tetrachlorkohlenstoffphase mit darin dispergierten Goldteilchen wird abgetrennt. Die auf diese Weise abgetrennte Tetrachlorkohlenstoffphase weist eine Goldteilchenkonzentration von 0,274 mMol Au/Liter auf. Eine Aliquotmenge der Tetrachlorkohlenstoffdispersion der Goldteilchen wird zur Herstellung einer festen Testprobe auf einem Kohlenstofffilm getrocknet. Die feste Testprobe wird durch ein Elektronenmikroskop vom Transmissionstyp betrachtet. Es wird festgestellt, daß der Dispersionszustand der Goldteilchen gut ist und der durchschnittliche Durchmesser der Goldteilchen 14,0 nm beträgt, wobei der Variationskoeffizient einen Wert von 28,7% hat. Die Goldteilchendispersion ist stabil und zeigt auch nach einer Lagerung von mindestens 2 Monaten bei Raumtemperatur keine Veränderung des Dispersionszustands.

#### Beispiel 59

25 ml Cyclohexan werden nacheinander mit 25 ml der gemäß Beispiel 6 erhaltenen wäßrigen Dispersion von Goldteilchen und 0,025 g Natriumoleat

(CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>COONa, Reagenzienqualität, hergestellt und vertrieben von der Firma Toyko Kasei Kogyo Co., Ltd., Japan) als oberflächenaktivem Mittel versetzt. Das erhaltene Gemisch wird 4 Stunden gerührt. Vor der Zugabe des Natriumoleats ist das Gemisch heterogen, wobei große Tropfen festgestellt werden. Nach der Zugabe des Natriumoleats erfolgt eine Emulgierung unter Bildung eines homogenen Gemisches. Anschließend werden 0,35 g Magnesiumchlorid zugesetzt und eingerührt.

Nach Abbruch des Rührvorgangs läßt man das Gemisch 3 Stunden ruhig stehen. Es erfolgt eine Trennung in eine untere Schicht aus einer farblosen, durchsichtigen, wäßrigen Phase und eine obere Schicht aus einer roten Cyclohexanphase mit darin gleichmäßig dispergierten Goldteilchen. Diese flüssigen Phasen werden in einen Scheidetrichter gegeben. Nur die Cyclohexanphase mit darin dispergierten Goldteilchen wird abgetrennt. Die auf diese Weise abgetrennte Cyclohexandispersion weist eine Goldteilchenkonzentration von 0,274 mMol Au/Liter auf. Eine Aliquotmenge der Cyclohexandispersion von Goldteilchen wird zur Herstellung einer festen Testprobe auf einem Kohlenstofffilm getrocknet. Die feste Testprobe wird durch ein Elektronenmikroskop vom Transmissionstyp betrachtet. Es wird festgestellt, daß der Dispersionszustand der Goldteilchen gut ist und der durchschnittliche Durchmesser der Goldteilchen 13,7 nm beträgt, wobei der Variationskoeffizient einen Wert von 14,6% hat. Die Goldteilchendispersion ist stabil und zeigt auch nach einer Lagerung von mindestens 6 Monaten bei Raumtemperatur keine Veränderung des Dispersionszustands.

#### Beispiel 60

25 ml Cyclohexan werden nacheinander mit 25 ml der gemäß Beispiel 6 erhaltenen wäßrigen Dispersion von Goldteilchen und 0,025 g Natriumoleat (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>COONa, Reagenzienqualität, hergestellt und vertrieben von der Firma Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd., Japan) als oberflächenaktivem Mittel versetzt. Das erhaltene Gemisch wird 4 Stunden gerührt. Vor der Zugabe des Natriumoleats ist das Gemisch heterogen, wobei große Tropfen festgestellt werden. Nach der Zugabe des Natriumoleats erfolgt eine Emulgierung unter Bildung eines homogenen Gemisches. Sodann wird eine Lösung von 0,35 g Magnesiumchlorid in 3 ml Wasser zugesetzt und eingerührt.

Nach Abbruch des Rührvorgangs läßt man das Gemisch 3 Stunden ruhig stehen. Es erfolgt eine Trennung in eine untere Schicht aus einer farblosen, durchsichtigen, wäßrigen Phase und eine obere Schicht aus einer roten Cyclohexanphase mit darin gleichmäßig dispergierten Goldteilchen. Diese flüssigen Phasen werden in einen Scheidetrichter gegeben. Nur die Cyclohexanphase mit darin dispergierten Goldteilchen wird abgetrennt. Die auf diese Weise abgetrennte Cyclohexandispersion weist eine Goldteilchenkonzentration von 0,274 mMol Au/Liter auf. Eine Aliquotmenge der Cyclohexandispersion von Goldteilchen wird zur Herstellung einer festen Testprobe auf einem Kohlenstofffilm getrocknet. Die feste Testprobe wird durch ein Elektronenmikroskop vom Transmissionstyp betrachtet. Es wird festgestellt, daß der Dispersionszustand der Goldteilchen gut ist und der durchschnittliche Durchmesser der Goldteilchen 13,8 nm beträgt, wobei der Variationskoeffizient einen Wert von 16,7% hat. Die Goldteilchendispersion ist stabil und zeigt auch nach einer Lagerung von mindestens

6 Monaten bei Raumtemperatur keine Veränderung des Dispersionszustands.

#### Beispiel 61

25 ml n-Hexan werden nacheinander mit 25 ml der gemäß Beispiel 6 erhaltenen wäßrigen Dispersion von Goldteilchen und 0,025 g Natriumoleat (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>COONa, Reagenzienqualität, hergestellt und vertrieben von der Firma Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd., Japan) als oberflächenaktivem Mittel versetzt. Das erhaltene Gemisch wird 4 Stunden gerührt. Vor der Zugabe des Natriumoleats ist das Gemisch heterogen, wobei große Tropfen festgestellt werden. Nach der Zugabe des Natriumoleats erfolgt eine Emulgierung unter Bildung eines homogenen Gemisches. Anschließend werden 0,35 g Magnesiumchlorid unter Rühren zugesetzt.

Nach Abbruch des Rührvorgangs läßt man das Gemisch 3 Stunden ruhig stehen. Das Gemisch trennt sich in eine untere Schicht aus einer farblosen, durchsichtigen, wäßrigen Phase und eine obere Schicht aus einer roten n-Hexanphase mit darin gleichmäßig dispergierten Goldteilchen. Diese flüssigen Phasen werden in einen Scheidetrichter gegeben. Nur die n-Hexanphase mit darin dispergierten Goldteilchen wird abgetrennt. Die auf diese Weise abgetrennte n-Hexandispersion weist eine Goldteilchenkonzentration von 0,274 mMol Au/Liter auf. Eine Aliquotmenge der n-Hexandispersion von Goldteilchen wird zur Herstellung einer festen Testprobe auf einem Kohlenstofffilm getrocknet. Die feste Testprobe wird durch ein Elektronenmikroskop vom Transmissionstyp betrachtet. Es wird festgestellt, daß der Dispersionszustand der Goldteilchen gut ist und der durchschnittliche Durchmesser der Goldteilchen 14,0 nm beträgt, wobei der Variationskoeffizient einen Wert von 17,0% hat. Die Goldteilchendispersion ist stabil und zeigt auch nach einer Lagerung von mindestens 5 Monaten bei Raumtemperatur keine Veränderung des Dispersionszustands.

#### Beispiel 62

25 ml n-Hexan werden nacheinander mit 25 ml der gemäß Beispiel 6 erhaltenen wäßrigen Dispersion von Goldteilchen und 0,025 g Natriumoleat (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>COONa, Reagenzienqualität, hergestellt und vertrieben von der Firma Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd., Japan) als oberflächenaktivem Mittel versetzt. Das erhaltene Gemisch wird 4 Stunden gerührt. Vor der Zugabe des Natriumoleats ist das Gemisch heterogen, wobei große Tropfen festgestellt werden. Nach der Zugabe des Natriumoleats erfolgt eine Emulgierung unter Bildung eines homogenen Gemisches. Anschließend wird eine Lösung von 0,35 g Magnesiumchlorid in 3 ml Wasser zugesetzt und eingerührt.

Nach Abbruch des Rührvorgangs läßt man das Gemisch 3 Stunden ruhig stehen. Es erfolgt eine Trennung in eine untere Schicht aus einer farblosen, durchsichtigen, wäßrigen Phase und eine obere Schicht aus einer purpurfarbenen n-Hexanphase mit darin gleichmäßig dispergierten Goldteilchen. Diese flüssigen Phasen werden in einen Scheidetrichter gegeben. Nur die n-Hexanphase mit darin dispergierten Goldteilchen wird abgetrennt. Die auf diese Weise abgetrennte n-Hexandispersion weist eine Goldteilchenkonzentration von 0,274 mMol Au/Liter auf. Eine Aliquotmenge der

n-Hexandispersion von Goldteilchen wird zur Herstellung einer festen Testprobe auf einem Kohlenstofffilm getrocknet. Die feste Testprobe wird durch ein Elektronenmikroskop vom Transmissionstyp betrachtet. Es wird festgestellt, daß der Dispersionszustand der Goldteilchen gut ist und der durchschnittliche Durchmesser der Goldteilchen 13,6 nm beträgt, wobei der Variationskoeffizient einen Wert von 16,7% hat. Die Goldteilchendispersion ist stabil und zeigt auch nach einer Lagerung von mindestens 6 Monaten bei Raumtemperatur keine Veränderung des Dispersionszustands.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer nicht-wäßrigen Dispersion von Metallteilchen und/oder Teilchen einer Metallverbindung, **gekennzeichnet durch:**

- 1) Kontaktieren einer wäßrigen Dispersion von Teilchen von mindestens einem Bestandteil aus der Gruppe Metalle und Metallverbindungen mit einer mit Wasser nicht-mischbaren, nicht-wäßrigen Flüssigkeit in Gegenwart eines oberflächenaktiven Mittels und in Gegenwart oder Abwesenheit von mindestens einem Salz aus der Gruppe wasserlösliche Salze von anorganischen Säuren und wasserlösliche Salze von organischen Säuren, die im wesentlichen keine Oberflächenaktivität aufweisen, wobei bei Durchführung des Kontaktes der wäßrigen Dispersion mit der nicht-wäßrigen Flüssigkeit in Abwesenheit des Salzes das Salz nach dem Kontaktieren zugesetzt wird, wodurch die Teilchen zur Wanderung von der wäßrigen Dispersion in die nicht-wäßrige Flüssigkeit unter Bildung eines Zweiphasengemisches aus einer nicht-wäßrigen Dispersionsphase mit darin dispergierten Teilchen und einer wäßrigen Phase, die im wesentlichen frei von den Teilchen ist, veranlaßt werden, und
- 2) Isolieren der nicht-wäßrigen Dispersion aus dem Zweiphasengemisch.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Volumen der nicht-wäßrigen Flüssigkeit das 0,01- bis 50-fache des Volumens der wäßrigen Dispersion, beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das oberflächenaktive Mittel in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Wassers der wäßrigen Dispersion vorliegt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Salz in einer Menge von 0,005 bis 30 Volumen-%, bezogen auf das Gewicht des Wasser der wäßrigen Dispersion, verwendet wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Dispersion mindestens einen Teil des oberflächenaktiven Mittels vor Durchführung des Kontaktes der wäßrigen Dispersion mit der nicht-wäßrigen Flüssigkeit enthält.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge des in der wäßrigen Dispersion enthaltenen oberflächenaktiven Mittels 0,001 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Wassers der wäßrigen Dispersion, beträgt.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Dispersion ein organisches Polymerisat mit einer Schutzkolloidwirkung

enthält.

8. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Volumen der nicht-wäßrigen Flüssigkeit kleiner als das Volumen des Wassers der wäßrigen Dispersion ist.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die kontaktierende, nicht-wäßrige Flüssigkeit Teilchen von mindestens einem Bestandteil aus der Gruppe Metalle und Metallverbindungen enthält, wobei die Teilchen die gleichen wie in der wäßrigen Dispersion sind oder sich von diesen unterscheiden.

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Kontaktieren der wäßrigen Dispersion mit der nicht-wäßrigen Flüssigkeit in Stufe (1) durch Vermischen der wäßrigen Dispersion und der nicht-wäßrigen Flüssigkeit unter Rühren durchgeführt wird.

- Leerseite -

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**